

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZ FAZINDAKİ ÇEKİRDEK-KABUK YAPISINA SAHİP Ni_nAg_m
($n+m=147,309,561$) NANOALAŞIMLARININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
SİMÜLASYON YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DAMLA ZEHİR

TEMMUZ 2018

ZONGULDAK BÜLENT ECEVİT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZ FAZINDAKİ ÇEKİRDEK-KABUK YAPISINA SAHİP N_nA_m
($n+m=147,309,561$) NANOALAŞIMLARININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN
SİMÜLASYON YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

NANOTEKNOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Damla ZEHİR

DANIŞMAN: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

ZONGULDAK
TEMMUZ 2018

KABUL:

Damla ZEHİR tarafından hazırlanan “Gaz Fazındaki Çekirdek-Kabuk Yapısına Sahip Ni_nAg_m (n+m=147,309,561) Nanoalaşımlarının Dinamik Özelliklerinin Simülasyon Yöntemleriyle İncelenmesi” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir. 13/07/2018

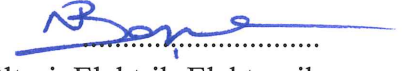
Danışman: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



Üye: Dr. Öğr. Üyesi. Necati BAŞMAN

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü



Üye: Prof. Dr. Muharrem GÖKÇEN

Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../ /



Doç. Dr. Ahmet ÖZARSLAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



Damla ZEHİR

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GAZ FAZINDAKİ ÇEKİRDEK-KABUK YAPISINA SAHİP Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) NANOALAŞIMLARININ DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN SİMÜLASYON YÖNTEMLERİYLE İNCELENMESİ

Damla ZEHİR

Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Haydar ARSLAN

Temmuz 2018, 89 sayfa

Nanoalaşım, nano ölçekteki malzemelerin temel elektrik, magnetik, optik, katalitik, termel ve mekanik özelliklerinin anlaşılması açısından pratik ve bilimsel öneme sahiptir. Optik ve katalizör uygulamalarında, çekirdek-kabuk özelliğine sahip nanoparçacıklar büyük ilgi görmektedir. Bu çalışmada, zayıf etkileşen ve çekirdek-kabuk yapısına sahip $N=147,309,561$ tane atomlu Ag-Ni nanoparçacıkları incelenmiştir. Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımının incelenmesinde atomlar arası etkileşmelerde Gupta potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Nanoalaşımın geometri optimizasyonu Basin Hopping algoritması kullanılarak Monte Carlo simülasyon yöntemiyle elde edilmiştir.

Global minimum optimizasyonları yapılan nanoalaşımın erime dinamiği Moleküler Dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Erime geçişleri kalorik eğri ve Lindemann indeksi ile analiz edilmiştir. Erime geçişi öncesinde Ag-Ni atom yığınlarının bazı kompozisyonlarında yapısal değişiklikler gözlemlenmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Atom yığınlarının dış kabuklarında Mackay'dan anti-Mackay yapılara geçişler gözlenmiştir. Atom yığınlarının çekirdeğinde bulunan Ni atomları ikosahedral yapılarını korudukları halde, kabuğundaki erime dış kabuğun düzensizliği ve Ag atomlarının artan hareketliliği ile karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nanoalaşım, Optimizasyon, Çekirdek-Kabuk Yapılar.

Bilim Kodu: 404.01.01



ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF THE DYNAMIC CHARACTERISTICS OF GAS PHASE Ni_nAg_m (n + m = 147,309,561) CORE-SHELL NANOALLOYS WITH SIMULATION PROCEDURES

Damla ZEHİR

**Zonguldak Bülent Ecevit University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanotechnology Engineering**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Haydar ARSLAN

July 2018, 89 pages

Nanostructures are of practical and scientific significance from the viewpoint of understanding fundamental electrical, magnetic, optical, catalytic, thermal and mechanical properties of nanoscale materials. In the case of applications in optics and catalysis, core-shell nanoparticles can be of great interest. In this study, we have investigated weakly miscible Ag-Ni core-shell nanoclusters for N=147,309, 561 atoms. In the study of Ni_nAg_m (n + m = 147,309,561) nanoalloys, Gupta potential energy function was used in interatomic interactions. Geometry optimization of nanoalloys was obtained by Monte Carlo simulation method using Basin Hopping algorithm.

The melting dynamics of nanoalloys with global minimum optimizations are investigated by Molecular Dynamic simulation. The melting transitions analyzed by means of caloric curve and lindemann analysis. The structural changes have been observed for some compositions of Ag-Ni clusters before melting transition.

ABSTRACT (continued)

The transition from mackay icosahedra to anti-mackay icosahedra have also been observed at external shell of clusters. Melting of the shell is characterised both by its disordering and by the enhanced mobility of Ag atoms, while Ni atoms are still keeping their icosahedral structure.

Keywords: Nanoalloys, Optimisation, Core-Shell Structures

Science Code: 404.01.01



TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın planlanmasında ve gerçekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, her zaman desteğini gördüğüm, sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaőadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen, çalıőmaktan büyük onur duyduğum hocam, sayın Doç. Dr. Haydar ARSLAN'a saygı ve őükranlarımı sunarım.

Tez jüri üyeleri Prof. Dr. Muharrem GÖKÇEN ve Dr. Öğretim Üyesi Necati BAŞMAN'a katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yaőamımın her anında yanımda olan, öğrenim hayatım boyunca beni sürekli teővik ederek hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem Gönül ZEHİR, babam Kenan ZEHİR'e ve kardeőlerime minnettarlığımı sunmaktan mutluluk ve onur duyarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	iii
ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xix
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 NANOPARÇACIKLARIN GLOBAL OPTİMİZASYONU	7
2.1 GİRİŞ.....	7
2.2 GLOBAL OPTİMİZASYON METODLARI	9
2.2.1 Basin Hopping Algoritması	10
2.2.2 Temel Hareketler	13
2.2.2.1 Çalkalama Hareketi	13
2.2.2.2 Brown Hareketi	13
2.2.2.2 Kabuk Hareketi.....	14
2.2.2.2 Değişim Hareketi.....	14
2.3 MOLEKÜLER DİNAMİK.....	15
2.4 POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU	16
2.5 GEOMETRİK YAPILAR	18
2.5.1 Kristal Yapılar.....	18
2.5.1.1 Yüzey Merkezli Kübik Nanoparçacıklar (FCC).....	18
2.5.1.2 Altıgen Sıkı Paketlenmişübik Nanoparçacıklar (HCP)	22

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.5.2 Kristal Olmayan Yapılar	22
2.5.2.1 Mackay İkosahedra.....	22
2.5.2.2 Anti-Mackay Yapılar.....	24
BÖLÜM 3 Ni _n Ag _m (n+m=147,309,561) ÇEKİRDEK-KABUK ATOM YIĞINLARININ GLOBAL MİNİMUM YAPILARI.....	25
BÖLÜM 4 Ni _n Ag _m (n+m=147,309,561) ÇEKİRDEK-KABUK ATOM YIĞINLARININ ERİME DİNAMİĞİ	31
4.1 GİRİŞ.....	31
4.2 Ni _n Ag _m (n+m=147) ÇEKİRDEK-KABUK NANOALAŞIMLARININ ERİME DİNAMİĞİ.....	33
4.2.1 Ni ₁₃ Ag ₁₃₄ Nanoalaşımı.....	33
4.2.2. Ni ₅₅ Ag ₉₂ Nanoalaşımı	37
4.3 Ni _n Ag _m (n+m=309) ÇEKİRDEK-KABUK NANOALAŞIMLARININ ERİME DİNAMİĞİ.....	42
4.3.1 Ni ₁₃ Ag ₂₉₆ Nanoalaşımı.....	42
4.3.2. Ni ₅₅ Ag ₂₅₄ Nanoalaşımı.....	47
4.3.3 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₅ Nanoalaşımı	51
4.4 Ni _n Ag _m (n+m=561) ÇEKİRDEK-KABUK NANOALAŞIMLARININ ERİME DİNAMİĞİ.....	57
4.4.1 Ni ₁₃ Ag ₅₄₈ Nanoalaşımı.....	57
4.4.2. Ni ₅₅ Ag ₅₀₅ Nanoalaşımı.....	61
4.4.3 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımı	66
4.4.4 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımı	72
BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	79
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Ag ₁₆₂ Cu ₁₄₇ nanoalaşımı için, (a) 309 atomlu bir Mackay ikosahedral, (b) anti-Mackay ikosahedral ve (c) kiral yapıların şekilleri	5
Şekil 1.2 Janus benzeri yapı, Ag-Ni nanoalaşımı için çekirdekteki Ni(mavi renkli) atomlarının asimetrik olarak konumlanması	6
Şekil 2.1 Bir PES'in (kırmızı çizgi) bir basamak işlevine dönüştürülmesinin şematik tek boyutlu gösterimi (mavi çizgi). Sağ panelden, bu dönüşümün, konfigürasyon alanındaki düşük enerjili minimumların havzalarına ait olan noktaları desteklediği açıktır. Dönüşümden önce, D noktası, S noktasından daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Dönüşümden sonra, bir denge simülasyonunda örnekleme noktası S olasılığının üstel bir kazancı ile tersi doğrudur.	11
Şekil 2.2 Üstten alta doğru, oktahedron, düzenli kesik oktahedron ve kübikoktahedron yapılar.	20
Şekil 2.3 (A) 489 atom içeren BCC örgü içinde düzensiz sekizyüzlü. (B) Oktahedronun ortak tabanının her köşesinden 30 atom keserek elde edilen rombik dodekadhedron, 369 atom içeriyor. Her yapı iki görünümde gösterilmektedir	21
Şekil 2.4 (A) 671 atom içeren HCP örgüsündeki altıgen çift piramit. (B) Piramidin üst ve alt köşesinden 69 atom çıkararak elde edilen kesik altıgen çift piramit 533 atom içeriyor. Her yapı iki görünümde gösterilmektedir	23
Şekil 3.1 Ni _n Ag _m (n+m=147,309,561) Çekirdek-Kabuk Atom Yığınlarının Global Minimum Yapıları	28
Şekil 3.2 Atom sayısı N=55,147,309,561 olan düzgün 20 yüzlü (111) yüzeyine sahip ikosahedral nanoparçacıklarda FCC ve HCP atomlarının şematik gösterimi.	30
Şekil 4.1 Ni ₁₃ Ag ₁₃₄ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği	33
Şekil 4.2 Ni ₁₃ Ag ₁₃₄ Nanoalaşımının RMSD grafiği	34
Şekil 4.3 Ni ₁₃ Ag ₁₃₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları	35
Şekil 4.4 Ni ₁₃ Ag ₁₃₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları	36

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.5 Ni ₅₅ Ag ₉₂ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği	38
Şekil 4.6 Ni ₅₅ Ag ₉₂ nanoalaşımının erimesi esnasında T=343 K civarında yapının Mackay ikosahedralden anti-Mackay ikosahedrale dönüşmesi.....	38
Şekil 4.7 Ni ₅₅ Ag ₉₂ Nanoalaşımının RMSD grafiği.....	39
Şekil 4.8 Ni ₅₅ Ag ₉₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	40
Şekil 4.9 Ni ₅₅ Ag ₉₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.....	41
Şekil 4.10 Ni ₁₃ Ag ₂₉₆ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.....	43
Şekil 4.11 Ni ₁₃ Ag ₂₉₆ Nanoalaşımının RMSD grafiği.....	43
Şekil 4.12 Ni ₁₃ Ag ₂₉₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	44
Şekil 4.13 Ni ₁₃ Ag ₂₉₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.....	45
Şekil 4.14 Ni ₅₅ Ag ₂₅₄ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.....	48
Şekil 4.15 Ni ₅₅ Ag ₂₅₄ Nanoalaşımının RMSD grafiği.....	48
Şekil 4.16 Ni ₅₅ Ag ₂₅₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	49
Şekil 4.17 Ni ₅₅ Ag ₂₅₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.....	50
Şekil 4.18 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği	52
Şekil 4.19 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ nanoalaşımının ısıtılması sırasında belirli sıcaklıklardaki katı-katı yapısal değişiklikleri.....	52
Şekil 4.20 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ nanoalaşımının ısıtılması sonucunda T=350 K civarında yapısal değişiklik sonucu nanoalaşımın ikosahedral yapıdan chiral ikosahedrale dönüşmesi.....	53
Şekil 4.21 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının RMSD grafiği	53
Şekil 4.22 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	54
Şekil 4.23 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.....	55
Şekil 4.24 Ni ₁₃ Ag ₅₄₈ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.....	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.25 Ni ₁₃ Ag ₅₄₈ Nanoalaşımının RMSD grafiği.....	58
Şekil 4.26 Ni ₁₃ Ag ₅₄₈ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	59
Şekil 4.27 Ni ₁₃ Ag ₅₄₈ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.	60
Şekil 4.28 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.	62
Şekil 4.29 Ni ₅₅ Ag ₅₀₆ Nanoalaşımının RMSD grafiği.....	62
Şekil 4.30 Ni ₅₅ Ag ₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	63
Şekil 4.31 Ni ₅₅ Ag ₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.	64
Şekil 4.32 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği..	67
Şekil 4.33 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımının T=370 K sıcaklığındaki yapısal değişiklik	67
Şekil 4.34 Şekil açıklaması tek satırdan oluşuyorsa sayfaya ortalanarak yazılır	68
Şekil 4.35 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımının RMSD grafiği.	68
Şekil 4.36 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları	69
Şekil 4.37 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.....	70
Şekil 4.38 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.	72
Şekil 4.39 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımının T=310 K sıcaklığına karşılık gelen konfigürasyonundaki yapısal değişim.	73
Şekil 4.40 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımının RMSD grafiği	73
Şekil 4.41 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.....	74
Şekil 4.42 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.....	76



ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 Ni, Ag ve Ni-Ag için Gupta parametreleri.....	17
Çizelge 2.2 Ni ve Ag metallерinin bazı fiziksel özellikleri.....	17
Çizelge 3.1 Ni _n Ag _m (n+m=147,309,561) Çekirdek-Kabuk Atom Yığınlarının Ortak Komşu Analizi sonucu elde edilen ikosahedral FCC ve HCP yapısına sahip atom sayıları..	29
Çizelge 4.1 Ni ₁₃ Ag ₁₃₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	37
Çizelge 4.2 Ni ₅₅ Ag ₉₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	42
Çizelge 4.3 Ni ₁₃ Ag ₂₉₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	46
Çizelge 4.4 Ni ₅₅ Ag ₂₅₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	51
Çizelge 4.5 Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları. Ni ₁₄₇ Ag ₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	56
Çizelge 4.6 Ni ₁₃ Ag ₅₄₈ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	61
Çizelge 4.7 Ni ₅₅ Ag ₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	65
Çizelge 4.8 Ni ₁₄₇ Ag ₄₁₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	71
Çizelge 4.9 Ni ₃₀₉ Ag ₂₅₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.....	75



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

KISALTMALAR

BCC	: Cisim merkezli kübik
BH	: Basin Hopping
DFT	: Density Functionl Theory (Yoğunluk fonksiyonel teorisi)
EAM	: Embeded Atom Model (Gömülmüş atom modeli)
FCC	: Yüzey merkezli kübik
GA	: Genetik Algoritma
GM	: Global Minimum
HCP	: Hegzagonal sıkı bağlı paketlenme
MC	: Monte Carlo
MD	: Moleküler Dinamik
PES	: Potansiyel enerji yüzeyi
RMSD	: Yerdeğişirmenin kare ortalamasının karekökü
SMATB	: Sıkı bağlı ikinci moment yaklaşımı



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Atom yığınları malzeme olarak yeni bir kategoriye girmektedir. Büyüklükleri bulk malzeme ile kendini oluşturan atom ve moleküller arasındadır. Atom yığınlarının, temel olarak, bulk katı ve moleküllerden farklı özelliklere sahip olmasından dolayı bazen yeni bir madde türü olduğu düşünülmektedir. Atom yığınları, atom ya da moleküllerin birbirine bağlanarak maddenin bir ara formunu oluştururlar ve özellikleri atomlar ile bulk malzeme arasındadır. Atom yığınları, yığını oluşturan atom türlerine bağlı olarak atomik ya da molekül yığınları olarak adlandırılırlar. Moleküler yığınlar aynı zamanda süper moleküller olarak da davranabilmektedir. Atom yığınları gaz fazında ya da katı fazda veya her ikisini birden içerdiği durumlar da olabilir. Atom yığınları ilk olarak gaz fazında daha sonra katı fazında sentezlenerek tanımlanmıştır. Eğer net bir yükü varsa iyonik ya da herhangi bir yüke sahip değilse nötr atom yığınları olarak tanımlanırlar[1-3].

Sonlu büyüklükteki atom ya da moleküller birbirlerine bir kuvvetle bağlanarak metalik, kovalent, iyonik, hidrojen bağlı ya da van der Waals karakterinde yığınlar oluştururlar ve binlerce atom içerebilirler. Sonuç olarak atom yığınları kendilerine özgü düzenli geometrilere sahiptirler (örneğin, ikosahedral, dekahedral gibi). Fakat aynı zamanda küresel şekilde de bulunabilirler. Genellikle, farklı türdeki atom yığınları atomlar arasındaki kuvvetlerin doğasını anlayarak ayırt edilebilir. Belirli sayıda atom içeren yığınlar kendine özgün kimyasal, elektronik ve manyetik özelliklere sahiptirler ve bu özellikler atom sayısına, element türüne ve atom yığınının yüküne bağlı olarak çok belirgin farklılıklar göstermektedir. Atom yığınları sihirli sayıda (örneğin, 13,19,38,55,71,75,147,..gibi) atom ve molekül içermelerinden dolayı bulk malzemelerden farklıdır. Sihirli sayılar elektronik ve yapısal kararlılığı belirlerler[1-5]. Genel bir bakış açısıyla, atom yığınlarının incelenmesinin iki temel nedeni vardır. Birincisi, atom yığınları moleküller ve malzemeler arasındaki boşluğu dolduran bir köprüdür ve moleküller bir araya gelerek malzeme oluşturma sürecindeki özelliklerinin gelişmesi, atom yığınları incelenerek anlaşılabilir.

İkinci büyük neden ise, kimyasal reaktivite ve katalizör gibi özellikler atom yığınının özel geometrisine, elektronik yapısına çok sıkı bağlıdır ve atom yığınları bu gibi temel olayları anlamak için bize yardım eder. Bu tür kazanımlar, en uygun, çevreci, temiz ve ekonomik katalizörlerin üretilmesi gibi büyük ekonomik etkiler yapar. Son kırk yıldır atom yığını bilimi disiplinler arası bir çalışma alanı olarak büyük gelişme göstermiştir. Kütle spektroskopisi gibi deneysel tekniklerdeki ilerlemeler ve bilgisayar hesaplamalarındaki gelişmeler atom yığını bilimine olan deneysel ve teorik ilgiyi artırmıştır[5].

Herhangi bir bulk malzemeyi ele aldığımızda atomların bir kısmı yüzeydedir. Fakat yüzeydeki atomların sayısı toplam atom sayısına kıyasla çok küçüktür. Eğer 1 cm^3 metal bir blok alınırsa, bu blokta bir atomun çapının 1 \AA olduğu kabul edilirse, yaklaşık 2×10^{23} tane atom bulunur. Metal bloğun yüzeyinde ise yaklaşık $1,5 \times 10^{16}$ tane atom bulunur. Yüzeyde bulunan atomların sayısının, içeride (bulk) bulunan atomların sayısına olan oranı milyonda bir mertebesindedir ve böylece metal bloğun fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesinde ölçülebilir bir etkisi yoktur. Fakat atom yığınlarında durum farklıdır ve bu oran (yüzey atomlarının bulk atomlarına oranı) 1 civarındadır ve bu etki atom yığınının özelliklerinde önemli farklılıklar ortaya çıkarır. Küresel bir atom yığını düşünüldüğünde yüzey atomlarının kesri (yüzeydeki atom sayısı/toplam atom sayısı), $F=4/n^{1/3}$ ile verilir ve burada n toplam atom sayısıdır. Atom sayısı $n=10^3$ için $F=0,3$, $n=10^4$ için $F=0,2$ ve $n=10^6$ için $F=0,04$ 'tür. Bu durumdan dolayı atom yığınlarındaki yüzey atomları son derece reaktiftir ve önemlidir. Bunun sonucu olarak, birçok atom yığını serbest durumda saklanamaz. Bundan dolayı da atom yığınları deneysel olarak vakum altında ve asal gaz ortamında incelenebilmektedir[5,6].

Endüstride saf metaller, zayıf özelliklerinden dolayı kullanılmazlar. Kristal yapıya yabancı bir atomun girmesiyle alaşımlar daha iyi özelliklere sahip olurlar. Alaşımların kimyasal kompozisyonlarının mekanik, teknolojik ve fiziksel özellikler üzerine etkisi vardır.

Tek cins atomdan oluşan atom yığınlarından, iki farklı metalden oluşan atom yığınlarına geçildiğinde fazladan serbestlik dereceleri ortaya çıkmaktadır. Geleneksel bulk metalürjiye benzer şekilde, ikili metal nanoalaşımların bazı özellikleri, alaşımların kompozisyonu değiştirilerek modifiye edilebilmektedir. Fakat buradaki durum, iki tane metalik elementin karıştırılarak bir bulk alaşım oluşturulmasıyla benzer değildir. İkili bir alaşım sisteminin bulk ölçeği ile nano ölçeği arasında metalürjik olarak farklılıklar vardır. Bulk olarak Au ve Pt yüksek sıcaklıklarda (bu iki metal düşük sıcaklıklarda alaşım oluşturmazlar) karıştırılarak sürekli bir

katı çözelti elde edilebilir, fakat 20 nm civarındaki büyüklükte Au-Pt nanoparçacıklar Au ve Pt katmanlarına ayrılmaktadır. İki metal arasındaki etkileşimler ikili metal nanoparçacıkların özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynarlar. Bu tür karakteristikler çalışılan ortama oldukça duyarlıdır. Çünkü ikili nanoparçacıklarda elementel yerleşim bu nanoparçacıkların üretilirken hangi metodun kullanıldığına çok sıkı bağlıdır ve iki metalden oluşan sistem genellikle termodinamik dengede değildir. Genelde bulk alaşımlara özgü olan elementlerin rasgele dağılımı ve basit faz ayrışmasından farklı olarak, ikili metal nanoparçacıklar için metallerin yerleşimlerinin en ilginç türü çekirdek-kabuk(core-shell) türü yapılarıdır. Çekirdek-Kabuk yapılarda iki metalik faz birbirinden ayrışır, bir tanesi içeride diğeri yüzeyde olacak şekilde metaller yerleşirler. Çekirdek-Kabuk yapısına sahip nanoalaşımlar katalitik uygulamalardaki potansiyellerinden dolayı çok fazla ilgi çekmektedir. Tek veya iki tür metalden oluşan nanoparçacıklar çok yüksek aktif yüzeylere sahip olmalarından dolayı mükemmel bir katalizördürler. Bu tür katalitik nanoparçacıkların seçiciliği, verimliliği ve geri dönüşümlülüğü geliştirilmiştir. Nano katalizörlerin homojenliği, büyüklüğü ve şekli katalitik işlemleri etkilemektedir. Tek tür metalden oluşan nanoparçacıklardan ikili metal nanoparçacıklara geçildiğinde katalitik özelliklerin arttığı gözlenmiştir. Çekirdek-Kabuk yapısına sahip olan nanoparçacıklar, gelişmiş katalitik aktivitelerinden dolayı en çok çalışılan nano katalizörlerdir. Çekirdek-Kabuk yapıları nano katalizörlerin kullanılmasının bir diğer önemli nedeni ise katalizör maliyetini azaltmaktır. Örneğin, Pt, Au ve Pd gibi metaller iyi katalizörlerdir ve pahalı malzemelerdir. Bu tür metaller çekirdek-kabuk yapısına sahip nano katalizörlerde sadece kabuk kısmında, yani yüzeyde kullanılarak katalizörün maliyeti düşürülmektedir. İç kısımda yani çekirdekte nispeten daha ucuz olan Ni, Co ve Ag gibi metaller kullanılmaktadır.

Periyodik Çizelgede 10. grupta (Ni, Pd, Pt) ve 11. grupta(Ag, Au, Cu) bulunan geçiş metalleri arasında oluşturulan nanoalaşımlar, 10. Gurup elementlerinin aktif 11. Gurup elementlerinin daha az aktif olmalarından dolayı, katalizörler için farklı aktivasyonlar göstermektedirler. Çok geniş alandaki katalitik uygulamalarda önemli sonuçlar elde edilmiştir, örneğin NO'nun oksidasyonu (Cu-Pt), CO'nun oksidasyonu ve hidrojenasyonu (Cu-Pd) ve hidrokarbonların doymamışlığı (Pt-Au) gibi.

Nanoalaşımı oluşturan atomlar arasındaki büyüklük(atomik yarıçap) farkının fazla olması ikosahedral atom yığınlarının daha kararlı olmasının beklenmesini gerektirir. Bu durumda nanoalaşımın iç kısmında gerilme minimum olmaktadır. Diğer atom yığınlarına göre Ni ve Ag

atomları arasındaki büyüklük farkı fazladır ve Ni-Ag nanoalaşımının daha kararlı olması beklenebilir. Diğer taraftan Ag ve Pd atomları arasındaki büyüklük farkı küçük olduğunda ikosahedral yapılar da pek kararlı olmazlar.

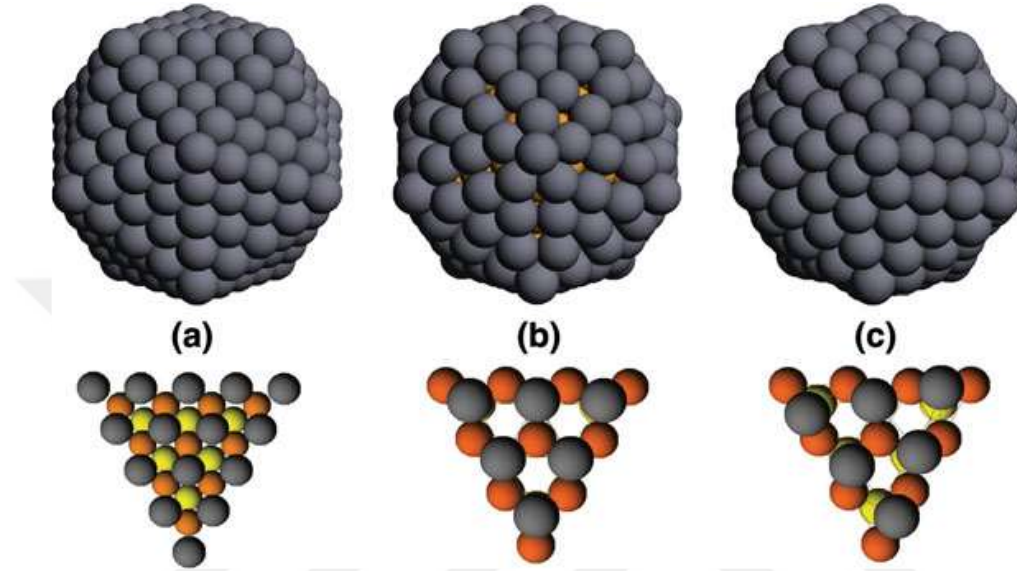
İkili nanoalaşımın genelde güçlü şekilde ayrışan ve güçlü şekilde karışan metal çiftlerinden oluşurlar. Alaşımı oluşturan metallerin aralarındaki boyut farkı fazla olan metalik alaşımlarda atomik yarıçapı küçük olan element aynı zamanda kohesif enerjisi büyük olan ve yüksek yüzey enerjisine sahiptir, bu da sıkı çekirdek-kabuk yapıların oluşmasında fazladan bir itici güç sağlar. Ag-Ni, Ag-Cu, Ag-Pt, Au-Cu, Au-Pt ve alkali karışımlar gibi sistemler bu kategoriye girerler. Ag-Pd, Ag-Au, Pd-Pt, Pd-Au ve Pt-Ni gibi sistemlerde nanoalaşımın yapısal tercihlerini tahmin etmek daha zordur. Çünkü bu sistemlerde metaller arasında boyut farkı çok azdır ve elementler zayıf ayrışma eğilimindedirler[7,9].

Ag-Ni, Ag-Cu ve Ag-Co gibi sistemler son yıllarda faz-ayrışmasına örnek nanoalaşımın olarak hem deneysel hem de teorik olarak yoğun bir şekilde çalışılmıştır. 50 atomdan düşük boyuttaki Ag-Ni ve Ag-Cu nanoalaşımının yapıları çekirdek-kabuk çoklu ikosahedraldir[7][8][9]. Bu çoklu ikosahedral yapılar Ag atomları yüzeyde olacak şekilde, 13 atomlu ikosahedral yapıların iç içe geçmiş halidir. En kararlı yapılarda, Ag atomları yüzeyde tek kabuk oluşturarak Cu atomları içeride olacak şekilde mükemmel çekirdek-kabuk yerleşimi gösterirler.

Çekirdek-Kabuk yapısına sahip çoklu ikosahedral yapıların özel kararlılığı, basit fiziksel argümanlarla desteklenmiştir. Aslında, çoklu ikosahedral yapılar çok sıkı yapılardır ve çok fazla en yakın komşu atomuna sahiptirler. Fakat tek cins atomdan oluşan yığınlar, bu bağlar çok gergindir, çünkü yüzey bağları genişlemiştir ve içerdeki bağlar sıkıştırılmıştır. Geçiş ve soy metal yığınlarında bu durum tercih edilmez, çünkü bağ düzeni/bağ uzunluğu korelasyonu bunun tersini tercih eder, yani yüzey bağları içerdeki bağlardan kısadır. Bu problem nanoalaşımlarda içerdeki atomları düşük atomik boyuta sahip ve düşük yüzey enerjili tek cins çoklu ikosahedral atomlarla yer değiştirerek aşılabılır. Bu yolla, gerginlik azaltılır ve yapı güçlü bir kararlılık kazanır. Bu durum Ag-Ni ve Ag-Cu sistemlerine mükemmel bir şekilde uygulanabilir[10].

Büyük boyutlu sistemler için ilginç çekirdek-kabuk ikosahedral yapılar bulunmuştur. Yaygın olarak bilinen Mackay ikosahedral yapı tercih edilmez, çünkü çekirdek-kabuk Ag-Ni ve Ag-Cu sistemlerindeki atomların boyutları birbiriyle uyumsuzdur[2,11]. Aslında, dış kabuktaki Ag

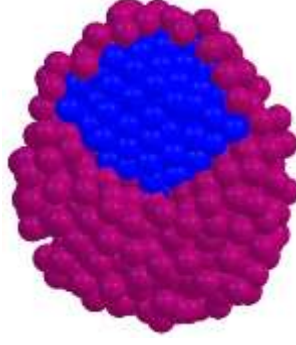
atomlarının gerilmesiyle nanoalaşım çok yoğun olur. Bundan dolayı, ikosahedral yapının başka bir formu olan anti-Mackay kabuk[12] tercih edilir. Mackay ve anti-Mackay kabuklar arasındaki fark Ag-Cu nanoalaşımı için Şekil 1.1’de gösterilmiştir. Örneğin, 13 atomlu bir ikosahedral çekirdeği kaplamak için, Mackay kabuğunda 42 atom, anti-Mackay kabuğunda 32 atom gereklidir. Böylece anti-Mackay durumunda nanoalaşımın yüzeyi daha az yoğun olur.



Şekil 1.1 Ag₁₆₂ Cu₁₄₇ nanoalaşımı için, (a) 309 atomlu bir Mackay ikosahedral, (b) anti-Mackay ikosahedral ve (c) kiral yapıların şekilleri[7].

Nanoparçacığın büyüklüğü arttığında, anti-Mackay dış kabuktaki dönüşüm, (111) yüzeylerinin (üçgenlerin) topluca dönmesiyle dış kabuk enerjik olarak daha kararlı olan kiral yapıya dönüşür. Bu dönüşüm, Ag kabuğu ve Cu çekirdeği arasında biraz daha kötü bir eşleşme olmasına rağmen, Ag kabuğundaki en yakın komşu bağ sayısını artırır. Dış kabuktaki bu kiral dönüşüm nanoalaşımın genel bir karakterdir ve Ag-Co ve Au-Ni sistemleri için DFT hesaplamalarında da görülmektedir[7].

Mükemmel bir çekirdek-kabuk yapısı oluşturulamayacak kadar Ag içeriği zengin olan bileşimler için, Ag-Cu ve Ag-Ni'nin yanı sıra Ag-Co'da başka ilginç yapı setleri bulunmuştur[13,14]. Ag-Co da Ag-Cu ve Ag-Ni gibi boyut uyumsuzluğu ve yüzey enerjisi ile ilgili aynı özellikleri sergilemektedir. Bunlar, iç çekirdeğin güçlü asimetric konumda yerleştirildiği, yine de tamamen gümüş ile kaplandığı çekirdek-kabuk yapılarıdır. Bu parçacıklar, yarı-Janus parçacıkları olarak gösterilebilir (Şekil 1.2). Çekirdeğin asimetric konumu, yapının gerilmesini serbest bırakmasına yardımcı olur.



Şekil 1.2 Janus benzeri yapı, Ag-Ni nanoalaşımı için çekirdekteki Ni(mavi renkli) atomlarının asimetric olarak konumlanması.

Ag-Ni ve Ag-Cu nano-alaşımaları üzerinde mevcut deneysel veriler[15-17] en azından nitel bir düzeyde teorik tahminlerle tutarlıdır. Aslında, deneyler, (simülasyonlarda dikkate alındığı gibi) küçük boyutlar için çekirdek-kabuk yapılarından (merkezi bir çekirdek ile) büyük boyutlara doğru Janus benzeri parçacıklara geçiş olduğunu göstermektedir. Janus benzeri nanoparçacıklarda çekirdek asimetric yerleştirilir ve muhtemelen Ag ile kaplanır.

BÖLÜM 2

NANOPARÇACIKLARIN GLOBAL OPTİMİZASYONU

2.1 GİRİŞ

Nano boyutlu parçacıklar, ilginç özelliklerinden dolayı son yıllarda çokça çalışılmıştır. Çoğu durumda, bu özellikler nanoparçacığın yapısına bağlıdır ve buda nanoparçacığın boyutuna ve çok bileşenli sistemlerde kompozisyonuna bağlıdır. Bu nedenle hem deneysel hem de hesaplamalar yoluyla nanoparçacığın yapısının belirlenmesine yönelik önemli çabalar sarf edilmiştir[2].

Hesaplama açısından, problem, bir nanoparçacığın boyut ve bileşimi bilgisinden yola çıkarak, en düşük enerjili (global minimum) yapısını belirlemektir. Verilen boyut ve kompozisyonda bir nanoparçacığın sahip olabileceği olası yapıların büyüklüğü nedeniyle nanoparçacığın global minimum yapısının belirlenmesi önemli bir görevdir. Nanoparçacıklar için elde edilen yapılar çok çeşitli yapısal motiflere sahiptir. Bu motifler, bulk kristal yapının bir parçası(kristalin motifler) ve ikosahedra, dekahedra ve çoklu-ikosahedra gibi kristal olmayan motiflere karşılık gelen yapıları içerir[2,13]. Nanoparçacıklarda kristal olmayan motiflerin olması mümkündür, çünkü örgü periyodikliği kısıtlaması nanoparçacıklar için geçerli değildir, böylece çok daha fazla yapıya sahiptirler.

İki ve çok bileşenli sistemler için, geometrik yapı nanoparçacıkta belirlenmesi gereken tek önemli özellik değildir. Aslında, farklı türdeki atomların nanoparçacık içerisinde nasıl düzenlendiğini, yani kimyasal sıralamasını belirlemek de önemlidir. İki bileşenli nanoparçacıklarla sınırlandırdığımızda, çekirdek-kabuk, çok kabuklu, rastgele birbirine karışmış, sıralı ve yarı-Janus yapılar gibi çeşitli kimyasal düzene sahip kalıpları tespit edebiliriz [1,8,14,18-21]. Belirli bir geometrik yapı için bile, olası kimyasal düzenlenişin sayısı çok fazladır[22]. Belirli bir boyut ve bileşime sahip bir nanoparçacığın olası yapısı, kararlılık noktaları, yani potansiyel enerji yüzeyinin (PES) yerel minimum değeri ile tanımlanabilir[23].

PES nanoparçacığın tüm atomlarının koordinatlarının bir fonksiyonudur ve $E(\{r\})$ olarak gösterilir.

PES'te en düşük minimumu arama işlemi, genellikle PES'in global optimizasyonu olarak bilinir. Genel olarak, $E(\{r\})$, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) gibi birinci prensip yöntemler[24] veya gömülü atom yöntemi (EAM)[25] potansiyelleri veya ikinci moment yaklaşımı sıkı bağlama (SMATB) potansiyelleri gibi atomik etkileşim potansiyelleri ile belirlenir[26,27].

Birinci prensip yöntemler genel uygulanabilirliğe sahiptir ve çoğu durumda çok doğru sonuçlar verirler. Birinci prensip yöntemlerin temel dezavantajı, hesaplama açısından çok zahmetli olmasıdır. Öte yandan, atomik yaklaşımlar da dezavantajlara sahiptir. Aslında, atomik bir potansiyelin geçerliliği, her bir sistem için ayrı ayrı dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir; zira atom modellemesinde kullanılan yaklaşımlar önceden kontrol edilemez. Dahası, atomik potansiyeller, küçük boyutlu nanoparçacıklar için önemli olan elektronik kabuk perdeleme etkisi gibi belirli kuantum etkilerini kaçırmırlar[9]. Bu nedenlerden dolayı, atomik yaklaşımların geçerliliği, sisteme bağlıdır.

Bununla birlikte, atomik yaklaşımlar birçok avantaj sunmaktadır. Aslında, atomik bir potansiyel belirlendikten sonra, yüzlerce atom içeren büyük sistemlerin PES'lerinin etkin ve kapsamlı bir araştırılması yapılabilir [7]. Ayrıca, düşük enerjili yapıların belirlenmesinin çok ötesinde birçok önemli işlemi incelemek için atomik bir potansiyel kullanılabilir.

Birinci prensip(DFT) ve atomik potansiyel modellemenin dezavantajlarının üstesinden gelmek için, hibrid bir yaklaşım birçok grup tarafından benimsenmiştir[1,7-9,28-32]. Bu yaklaşım iki adımdan oluşur. İlk aşamada, atomik bir PES tanımlanır ve genel optimizasyon işlemleri ile bu yüzey araştırılır. Bu hesaplama sonucunda, önemli yapısal motifler seçilir ve her yapısal motifin en düşük minimumunu içerecek şekilde bir veri tabanı oluşturulur. İkinci aşamada, her motifin en düşük enerjisi lokal olarak ilk prensip yöntemlerle, genellikle DFT ile yeniden optimize edilir. Bu optimizastondan sonra, atomik modelin sonuçları birinci temel optimizasyondan sonra elde edilen sonuçlarla karşılaştırılabilir. Gerekirse, atomik potansiyelin parametreleri geliştirilerek işlem ilk adımdan itibaren tekrar edilebilir.

2.2 GLOBAL OPTİMİZASYON METODLARI

PES gibi, birçok değişkenin bir fonksiyonunun en düşük minimumunu bulma probleminin karmaşıklığı, böyle bir fonksiyonun gösterebileceği çok fazla sayıdaki minimuma bağlıdır. Lokal minimumların sayısı nanoparçacığın büyüklüğüne bağlı olarak üstel olarak artmaktadır[33-36]. Nanoparçacıkların her biri N atomdan oluşan n_s tane eşdeğer alt sistemlere bölünmüş olsun. Oldukça kaba bir yaklaşımla, her alt sistemin bağımsız kararlı yapılandırması aşağıdaki gibi olur

$$n_{min}(n_s N) = [n_{min}(N)]^{n_s} \quad (2.1)$$

Bunun çözümü üstel olarak,

$$n_{min}(N) = e^{cN} \quad (2.2)$$

dir, burada c sisteme bağlı bir sabittir. Minimum sayısının üstel olarak büyümesine bir örnek olarak, Lennard-Jones nanoparçacıklarında, N=13 atomlu bir sistemin minimum sayısı 1500'den N=40 atomlu bir sistem için 10^{40} 'a çıkmaktadır[37].

Global optimizasyonun karmaşıklığı, iki bileşenli veya çok bileşenli sistemleri düşündüğümüzde önemli ölçüde artmaktadır. Verilen bir geometrik yapının ikili bir atom yığını ele alalım. Tek bileşenli bir sistem için, bu, tek bir yerel minimuma karşılık gelir. İkili bir sistem için, farklı türlerin atomlarının yerlerini değiştirmeyi düşünebiliriz, böylece aynı geometriyi paylaşan, ancak farklı kimyasal sıralamayla yeni yapılar elde edebiliriz. Aynı geometriyi paylaşan, ancak kimyasal sıralamada farklı olan izomerler, Jellinek ve Krissinel[3] tarafından “**homotop**” olarak tanımlanmıştır. Bir $A_m B_n$ ikili atom yığnında homotopların sayısı aşağıdaki gibi verilir.

$$N_{homotop} = \frac{(n+m)!}{n!m!} \quad (2.3)$$

Bu homotop'ların çoğu simetrik eşdeğer olabilir, ancak $N_{homotop}$, sistem boyutuyla faktöriyel bir artışla kolayca büyük bir sayıya ulaşır.

Bu değerlendirmeler dikkate alındığında, potansiyel enerji yüzeyinde bir global minimum bulma sorununun olduğu açık olarak görölmektedir. Nitekim, bu sorunun titiz çözümü, PES'in tüm minimum değerlerini örnelemek ve enerjilerini karşılaştırmak anlamına gelmektedir. Birkaç atomu aşan boyutlar için bu açıkça imkânsızdır. Bu nedenle, aşağıda "global minimum" (GM) olarak belirtilen tüm yapıların, bir "global minimum adayı" olarak tasarlanması gerektiğini belirtmek gerekir.

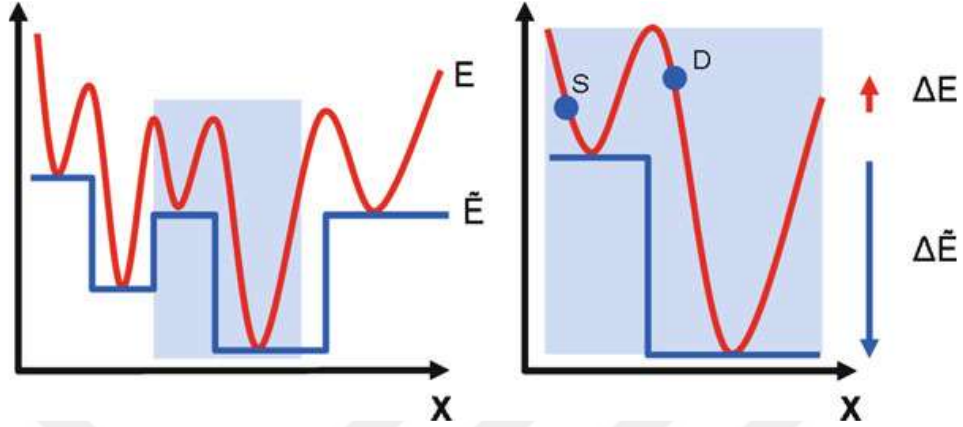
Global optimizasyonun genel amacı potansiyel enerji yüzeyinin düşük enerjili kısmını örnekmektir, yani düşük sıcaklıklarda potansiyel enerji yüzeyinin bir bölgesini istatistiksel ağırlıklı olarak örnekmektir, sadece derin bir minimumu örnelemek değildir. Çoğu durumda global optimizasyonu mümkün kılan nanoparçacık potansiyel enerji yüzeylerinin bazı özellikleri vardır. Nanoparçacıkların potansiyel enerji yüzeyleri genellikle şematik olarak göstermek gerekirse, huniler(funnel) halinde düzenlenir[23,38]. Bir huni, PES'in, mutlak minimuma giden yollarında, düşük enerji engelleriyle ayrılmış monoton azalan dizilerin olduğu bir bölgedir. Herhangi bir hunide, hızlı bir şekilde huninin en dibine götüren bir algoritma geliştirmek kolaydır. Potansiyel enerji yüzeyinde bulunan farklı huniler ikosahedral, dekahedral gibi farklı yapılara gidebilir. Hunilerden oluşan bir potansiyel enerji yüzeyinde global optimizasyonun en büyük zorluğu bütün hunileri tespit etmektir. Pratikte, huniler genelde büyük enerji bariyerleriyle ayrılır, bu nedenle bir arama işleminin herhangi bir hunide sıkışıp kaldığı oldukça yaygındır. Bir diğer zorluk ise, nanoparçacık boyutu büyük olduğunda, tek bir huniyi tespit etmek bile çok zor olmaktadır.

Özetlemek gerekirse, iyi bir global optimizasyon algoritması, başlangıçta düştüğü huniye takılmaksızın bütün hunileri örnekleme gerekir ve bulunduğu hunide en minimum noktaya hızlı bir şekilde ulaşmalıdır. Son yıllarda çeşitli tipte global optimizasyon algoritmaları geliştirilerek nanoparçacıklar ve nanoalaşımlara uygulanmıştır. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Genetik Algoritma(GA)[39,40] ve Basın Hopping(BH)[41] algoritmalarıdır. Bu çalışmada BH algoritması kullanılmıştır ve aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

2.2.1 Basın Hopping Algoritması

Bu bölümde, çok etkili bir global optimizasyon aracı olan BH algoritmasına[41] ağırlık veriyoruz. BH algoritmasının yapısı basittir. Yerel minimizasyonlu bir Monte Carlo(MC) algoritmasıdır. Bununla birlikte, MC işleminin etkinliği, yeni bir konfigürasyon oluşturmak için

hangi hareketin yapılacağına çok bağlıdır. Bu nedenle, simülasyonlarda kullanılan temel hareket türlerinin tanımlanması üzerine bazı ayrıntılara odaklanıyoruz.



Şekil 2.1 Bir PES'in (kırmızı çizgi) bir basamak işlevine dönüştürülmesinin şematik tek boyutlu gösterimi (mavi çizgi). Sağ panelden, bu dönüşümün, konfigürasyon alanındaki düşük enerjili minimumların hünilerine ait olan noktaları desteklediği açıktır. Dönüşümden önce, D noktası, S noktasından daha yüksek bir enerjiye sahiptir. Dönüşümden sonra, bir denge simülasyonunda örnekleme noktası S olasılığının üstel bir kazancı ile tersi doğrudur[36].

BH algoritması [54] dönüştürülmüş PES'in ısı denge örneklemesine dayanmaktadır. Aslında, PES, $\{r\}$ noktasından başlayan yerel bir minimizasyon işleminin ulaştığı enerjinin en yakın yerel minimumunun $\{r\}$ enerjisiyle ilişkilendirilmesi ile dönüştürülür. Bu şekilde, potansiyel enerji yüzeyi $E(\{r\})$, Şekil 2.1'de şematik olarak gösterildiği gibi bir basamak fonksiyonuna dönüştürülür (\tilde{E}). Dönüştürülen PES daha sonra belirli bir simülasyon sıcaklığı T 'de Metropolis Monte Carlo işlemiyle örneklenir. Bu sıcaklık simülasyonun verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için seçilen bir parametredir.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, \tilde{E} 'ye dönüşme, düşük enerjili minimumların örnekleme olasılığını katlanarak arttırmaktadır. Bunu anlamak için $\Delta E = E(\{r_D\}) - E(\{r_S\}) > 0$ olan farklı havzalara ait (Şekil 2.1'deki gibi) konfigürasyon uzayında $\{r_S\}$ ve $\{r_D\}$ gibi iki nokta göz önünde bulunduralım. E üzerinde bir denge simülasyonunda, D 'yi ziyaret etme olasılığı, S 'yi ziyaret etme olasılığından $\exp[-\Delta E / (k_B T)]$ faktörü kadar daha küçüktür. Bununla birlikte, \tilde{E} 'ye dönüştükten sonra, D 'nin enerjisi, S 'nin enerjisinden daha düşük olur, çünkü D , daha derin bir yerel minimuma ait hüniyeye aittir. Bu durumda, D 'yi ziyaret etme olasılığı, S 'yi ziyaret etme olasılığından $\exp[\Delta \tilde{E} / (k_B T)]$ faktörü kadar daha büyük olur, burada $\Delta \tilde{E} > 0$ iki yerel minimum arasındaki enerji farkıdır. E 'ye geçiş, lokal minimumların enerjilerini değişmeden

muhafaza ederken, farklı lokal minimumlar arasındaki engelleri mümkün olan en düşük seviyeye düşürdüğüne dikkat etmek de önemlidir. Bununla birlikte, bu dönüşüm, farklı huniler arasındaki enerji bariyerini ortadan kaldırmaz.

BH aramasının yapısı oldukça basittir. Başlangıç konfigürasyonu önceden verilmemiş bir araştırmada, başlangıç konfigürasyonu belirli bir kutuda (genellikle kübik veya küresel) nanoparçacık atomlarının koordinatları rasgele seçilerek oluşturulur. Bu rastgele oluşturulan konfigürasyon lokal olarak minimize edilir. Bu ilk minimizasyondan sonra \tilde{E}_0 elde edilir ve bir döngü başlatılır. Döngüdeki n basamağında, $n-1$ 'inci basamağında lokal minimizasyonu elde edilen yapı, bir çeşit basit hareketle nanoparçacık pertürbasyona uğratarak mevcut bulunduğu huninin dışına sürülür. Hareket ettikten sonra, lokal minimizasyon uygulanır, böylece yeni bir deneme sonucu \tilde{E}_n^t enerjisi elde edilir.

Eğer $\tilde{E}_n^t \leq \tilde{E}_{n-1}$ ise, yeni minimuma geçiş her zaman kabul edilir ve $\tilde{E}_n = \tilde{E}_n^t$ alınır. Eğer $\tilde{E}_n^t > \tilde{E}_{n-1}$ ise, yeni hareket $\exp[-(\tilde{E}_n^t - \tilde{E}_{n-1})/k_B T]$ olasılığı ile kabul edilir. Hareket kabul edildiğinde $\tilde{E}_n = \tilde{E}_n^t$ alınır, reddedilirse $\tilde{E}_n = \tilde{E}_{n-1}$ alınır. Simülasyon, daha önce ziyaret edilen tüm minimumlardan daha düşük yerel bir minimuma ulaştığında, varsayılan global minimum güncelleştirilir. Başlangıç konfigürasyonu önceden verildiği araştırmada, başlangıç konfigürasyonu rastgele seçilmemiştir ve halihazırda bilinen bir lokal minimumdur. Bu durumda da, başlangıç konfigürasyonu rastgele seçilmiş durumda olduğu gibi simülasyona devam edilir.

Simülasyon sıcaklığı T , algoritmanın verimliliğini en iyi şekilde elde etmek için ayarlanabilen tek parametredir. Bu, BH algoritmasının çok çekici bir özelliğidir ve daha verimli sonuç elde etmek için başka işlem gerektirmez. Bununla birlikte, T 'nin seçimi bazen sorunlu olabilir. Aslında, tek bir huniyi araştırırken, düşük T seçimi daha verimlidir, çünkü hareketlerin enerji artışına izin vermez ve bu nedenle, simülasyonun huni tabanına oldukça hızlı ulaşması sağlanır. Öte yandan, simülasyonun farklı hunileri keşfetmesi gerekiyorsa, yüksek bir T daha uygundur, çünkü hunileri ayıran bariyerler yüksektir ve \tilde{E}^t 'ye dönüştürme ile önemli ölçüde düşürülmez. Aşağıda göreceğimiz üzere, optimum (en uygun) sıcaklık, simülasyonda benimsenen hareket türüne de bağlı olabilir.

2.2.2 Temel Hareketler

BH algoritmasında uygun hareketin seçimi, arama etkinliği için çok önemlidir. Genel olarak konuşursak, uygun hareket lokal yapıda bir pertürbasyon yapmaktır. Bu pertürbasyon, birbirine zıt iki ihtiyacı hesaba katmalıdır. Birincisi, pertürbasyon, sistemi huninin mevcut lokal minimum seviyesinin dışına götürecektir kadar güçlü olmalıdır. Aslında, zayıf bir pertürbasyonun ardından, lokal minimizasyon sistemi yeniden aynı konfigürasyona döndürür. Bu durumda, hareket Monte Carlo kuralı tarafından kabul edilir, ancak bu gerçek bir yapılandırma değişikliği oluşturmaz. Bununla birlikte, pertürbasyon çok güçlü olamaz, çünkü çok güçlü bir pertürbasyonun, Monte Carlo kuralında kabul edilmeyecek kadar yüksek enerjili bir yerel minimuma taşınması olasıdır. Bu, potansiyel enerji yüzeyinin etkin bir şekilde örneklenmesini sağlayan çok düşük kabul oranlarına yol açacaktır. Sisteme bağlı olarak, kabul edilebilir doğru bir konfigürasyon için hareket ayarlanmalıdır. BH araştırmalarında kullanılan en yaygın hareketlerin bir listesi aşağıda verilmiştir.

2.2.2.1 Çalkalama Hareketi

Çalkalama hareketinde her atom, mevcut konumundan yarıçapı r_s olan bir küre içinde (veya bir küp içerisinde) yer değiştirilir[41]. Çalkalama hareketinin etkinliği, r_s seçimine oldukça duyarlıdır. Tipik r_s değerleri, atomlar arasındaki en yakın komşu mesafenin yarısına yakındır. Daha küçük r_s , nanoparçacığı lokal bir minimumdan çıkarmak için genellikle yeterli değildir. Daha büyük r_s 'lerin çok düşük kabul oranları üretmesi olasıdır. r_s değeri bir hedef kabul oranını elde etmek için anında ayarlanabilir. Çalkalama hareketinde, nanoparçacık atomlarının yalnızca bir kısmı yer değiştirilebilir veya yüzey atomları iç atomlardan daha büyük miktarlarda yer değiştirilebilir.

2.2.2.2 Brown Hareketi

Brown hareketinde, yüksek sıcaklık T_B 'de kısa bir moleküler dinamik simülasyonu yürütülür. Brown hareketi, çalkalama hareketiyle karşılaştırıldığında, potansiyel enerji yüzeyinin özelliklerini hesaba katıyor; böylece nanoparçacığın güçlü bir şekilde yeniden düzenlenmesine izin verir aynı zamanda çok yüksek enerjili minimuma yol açan fiziksel olmayan konfigürasyonlar üretme olasılığını düşürür. Buna ek olarak, moleküler dinamiklerle düşük enerjili lokal minimumları birbirine bağlayan düşük enerjili eyer noktalarını hızlı bir şekilde

bulmada çok etkin olduğu gösterilmiştir[42]. Bu hareketin çalkalama hareketine göre bir dezavantajı, hareketin kısa bir simülasyon çalıştırması sonucu fazladan bilgisayar kullanımına ihtiyaç duyulmasından dolayı simülasyon zamanında bir artış olmasıdır. Bu, global minimum bulma işlemini ihmal edilemeyecek miktarda yavaşlatabilir.

2.2.2.3 Kabuk Hareketi

Kabuk hareketi nanoparçacık yüzeyinin düzenini iyileştirmek için tasarlanmıştır. Tek bir yüzey atomu, nanoparçacığın dış atomik katmanına kabaca karşılık gelen küresel bir kabuk içinde rasgele bir konuma yerleştirilir. Değiştirilecek yüzey atomunun seçimi, koordinasyona bağlı kalacak şekilde olasılık belirlenerek, koordinasyonsuz atomları hareket ettirmek ve daha uygun konum bulmalarına yardımcı olmak için yapılır.

2.2.2.4 Değişim Hareketi

Bu hareket iki veya çok bileşenli sistemlere özgüdür. Farklı türdeki iki atomun pozisyonları değiştirilir. Bu hareket, nano-alaşımlarda kimyasal düzeni optimize etmek için çok önemlidir. Bu hareketin çeşitleri arasında özel düzenlenmiş değişim hareketleri vardır[7]. Örneğin, B elementinin yüzeyde bulunacak şekilde ayrıştığı bir atom yığımında, yüzey atomlarının A türünde içerdeki (çekirdek) atomların B türünde olacak şekilde atomlar arasında bir değişim ayarlanabilir.

Dikkate alınması gereken önemli bir nokta, en uygun BH sıcaklığı T 'nin (Brown hareketinin T_B sıcaklığıyla karıştırılmaması için) belirli harekete bağlı olabilmesidir. Örnek olarak, AgPd gibi ikili bir sistemin durumunu göz önüne alalım; bu iki atom oldukça güçlü bir karışma eğilimi gösterir; ancak nano alaşımın iç kısmında rastgele birbirine karışmış konfigürasyonlar üretir[43]. Çalkalama hareketleriyle yapılan BH araştırmasında, AgPd için optimum sıcaklıklar 1.000 K'in üzerindedir. Bu sıcaklıklar, nanoalaşımın geometrik yapısında önemli değişiklikler üreten hareketler için iyi bir kabul oranı elde etmek için gereklidir. Brownian hareketleri için de aynı geçerlidir. Diğer taraftan, değişim hareketinde uygun sıcaklıklar 100 K'e kadar düşmektedir. Bunun nedeni, homotoplar arasındaki enerji farkının çok küçük olabilmesidir, bu nedenle yüksek T , yüksek enerjili homotopların kabulünü daha kötü bir kimyasal düzen optimizasyonu ile sağlar. Bu sıcaklık farkından dolayı, öncelikle geometrik yapıyı optimize etmeye yarayan çalkalama (veya Brownian) hareketleriyle simülasyonun başlatılması daha

etkilidir. Ardından, önemli geometrilerin kimyasal sıralamasını optimize etmek için düşük T'de tohumlanmış simülasyonlar gerçekleştirilir. Bu sorunun üstesinden gelmenin bir başka yolu, aynı simülasyonun içindeki farklı hareketlere farklı sıcaklıklar atamaktır.

2.3 MOLEKÜLER DİNAMİK

Klasik moleküler dinamik (MD) simülasyonları[44,45], nano-alaşımın faz geçişleri, büyümesi ve kaynaşmasını incelemek için yaygın şekilde kullanılmaktadır[14,18-20,46-55].

MD simülasyonlarında Newton hareket denklemleri $F_i(t) = m_i a_i(t)$ çözülür. Bu denklemlerde t zamanı, F_i ve a_i sırasıyla i atomu üzerine etkiyen kuvveti ve ivmeyi göstermektedir. Kuvvetler, potansiyel enerjinin gradyanından elde edilir: $F_i = -\nabla_{r_i} U$.

Global optimizasyon algoritmasında olduğu gibi, kuvvetler atomik bir potansiyelden veya ab initio hesaplamalardan kaynaklanabilir. Atomik veya ab initio kuvvet alanlarının kullanımıyla ilgili avantaj ve dezavantajlar global optimizasyon algoritmalarındaki tartışmalarla aynı türdendir.

Hareket denklemleri, δt zaman adımlarına ayırarak sayısal olarak çözülür. Nano alaşımların MD simülasyonlarında kullanılan tipik δt değerleri birkaç fs(femto saniye) aralığındadır. Verlet, leapfrog ve tahmin et-düzeltilen algoritmaları gibi sayısal çözüm için çeşitli algoritmalar mevcuttur[44,45].

MD simülasyonları mikrokronik toplulukta (sabit toplam enerji) veya kanonik toplulukta (sabit sıcaklıkta) gerçekleştirilebilir. Kanonik topluluk durumunda, Langevin veya Andersen termostatı[45] gibi uygun bir termostat algoritmaya dahil edilmelidir. Termostat, kanonik dağılımın istenen sıcaklıkta, doğru bir şekilde örneklenmesini sağlamak üzere algoritmik bir tariftir. Termostat'ın görevi Newton denklemlerinin fiziksel yörüngelerinde pertürbasyonlar yapmaktır. Bu nedenle, termostat ile eşleşmenin kararlı bir sıcaklığın sağlanmasına yetecek kadar güçlü olmasını sağlamalı, fakat aynı zamanda, nanoparçacığın kinetik hareketini bozmayacak ölçüde (örneğin, atomik difüzyon katsayılarının değişmeden tutulması için) hafif olmasına özen gösterilmelidir[56].

MD simülasyonlarının avantajı, Monte Carlo simülasyonlarında olduğu gibi geçici kuvvetlerden değil, doğru kuvvetlerden kaynaklanan fiziksel yörüngelerle nanoparçacığın faz uzayını örneklemesidir. Bu nedenle, çalışılan sistemin gerçek zamanlı gelişimi yeniden üretilebilir ve bu, örneğin nanoparçacıkların dönüşüm yolları hakkında zengin bir bilgi verir.

MD'nin dezavantajı, simülasyonların zaman ölçeğiyle ilişkilidir ve atomik potansiyellerden türetilen kuvvetler söz konusu olduğunda bile şu an birkaç 10 ms'yi aşamaz. Bu, düşük sıcaklıktaki MD simülasyonlarının başlatıldıkları konfigürasyon uzayının bölümüyle sınırlı olması ihtimalinin bulunması anlamına gelir[57]. Bu dezavantaj, tek elementli nanoparçacıkların simülasyonunda zaten mevcuttur. Nanoalaşımelerde, durum daha da zordur, zira kimyasal sıralamanın yeniden düzenlenmesi için zaman ölçekleri düşük sıcaklıklarda çok yavaştır. Bununla birlikte, düşük sıcaklıktaki örneklemede daha verimli olan tekniklerle tamamlanan MD simülasyon, nanoalaşımelerin termodinamiği ve dönüşüm kinetikleri hakkında, en azından birkaç yüz atoma kadar boyutlar için çok değerli bilgiler verir.

Zaman ölçekli sınırlamaları aşmak için MD'ye [58] ivme şemaları uygulanmıştır. Metadinamikte[59] bir önyargısız(bias) potansiyeli ekleyerek hunilerden kaçış hızlanır. Metadinamik şu ana kadarki element atom yığınlarına uygulanmıştır [60,61].

2.4 POTANSİYEL ENERJİ FONKSİYONU

Nanoparçacıkların yapısal ve dinamik özelliklerini incelerken, yüzlerce atomdan oluşan sistemlerin konfigürasyon uzayını elde etmek için ab initio hesaplamalarını kullanmak mümkün değildir. Büyük atomik sistemlerin simülasyonu için atomik potansiyeller geliştirilmiştir. Geçiş ve soy metalleri ve bunların alaşımları için geliştirilmiş potansiyeller arasında en yaygın olanı Gupta çok cisim potansiyelidir. Gupta potansiyeli, sıkı bağlı ikinci moment yaklaşımı içinde türetilmiş yarı deneysel bir potansiyeldir ve metalik sistemlerin atomlar arası etkileşimlerini modellemek için kullanılır [26,62]. Gupta potansiyelinde, atom yığınının enerjisi, her bir atomun çekici ve itici enerji bileşenlerinin toplamı olarak tanımlanır:

$$V_{\text{clus}} = \sum_i^N (V_i^r - V_i^m) \quad (2.4)$$

burada V_i^r itici ve V_i^m çekici terimleri aşağıdaki gibi tanımlanır,

$$V_i^r = \sum_{j \neq i}^N A(a, b) \exp \left(-p(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right) \quad (2.5)$$

$$V_i^m = \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2(a, b) \exp \left(-2q(a, b) \left(\frac{r_{ij} - r_0(a, b)}{r_0(a, b)} \right) \right) \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Gupta potansiyel enerji fonksiyonunda a ve b , i ve j atom türlerini göstermektedir. A , p ve q ise nanoparçacık ve alaşımı oluşturan metallerin, kohesif enerji, örgü parametresi, elastik sabitleri gibi deneysel özelliklerinden belirlenen potansiyel parametreleridir. r_{ij} , i ve j atomları arasındaki uzaklıktır. r_0 , en yakın komşu mesafesidir ve bulk mesafelerinin ortalaması olarak kabul edilir. Gupta potansiyel fonksiyonu, homonükleer ve heteronükleer etkileşimleri tanımlamak için uygulanabilir. Bu tezde yer alan Ni ve Ag metalleri için Gupta parametre değerleri, Cleri ve Rosato [62] tarafından yayımlanan verilere dayanılarak kullanılmıştır ve Çizelge 2.2'de listelenmiştir[7].

Çizelge 2.1 Ni, Ag ve Ni-Ag için Gupta parametreleri[49,62]

	p	q	$A(eV)$	$\zeta(eV)$	$r_0(\text{Å})$
Ni-Ni	11.340	2.270	0.09579	1.56237	1.25
Ag-Ag	10.850	3.180	0.10309	1.18954	1.445
Ni-Ag	11.095	2.725	0.09600	1.34000	1.3475

Çizelge 2.2 Ni ve Ag metallerinin bazı fiziksel özellikleri.[63]

	$E_{koh}(eV)$	$E_{yüzey}(meV/\text{Å}^2)$	$T_{erime}(K)$
Ni	4.44	149	1728
Ag	2.95	78	1235

2.5 GEOMETRİK YAPILAR

Tek tür elementten oluşan metalik nanoparçacıklar çok çeşitli geometrik yapılar gösterirler[2,64-66]. Metal nanoparçacıkların geometrik yapıları büyüklüklerine bağlı olarak değişiklikler gösterir. Bu geometrilerdeki değişimler nanoalaşımelerde daha fazla görülür. Yapısal motifler temel olarak kristal ve kristal olmayan motifler olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

Kristal motifler bulk kristallerin bir parçasıdır. Örneğin, yüzey merkezli kübik(FCC), cisim merkezli kübik(BCC) ve hegzagonal close-paked(HCP) örgülerinin parçasıdır. Bu kristaller en yaygın kristal örgüleridir ve saf metallerde bulunur.

Nanoparçacıklar kristal olmayan motiflere de sahip olabilirler. Bu motifler kristal örgünün bir parçası değildir. Metal nanoparçacıklar için en yaygın kristal olmayan yapılar ikosahedron (Ih), dekahedron(d_h) ve diğer FCC yapılarıdır. Fakat çoklu-ikosahedra gibi diğer yapılar da küçük boyutlu nanoalaşımelerde görülür.

Literatürde metalik nanoparçacıklar için, kristal ve kristal olmayan yapılar deneysel olarak gözlenmiştir. Bütün soy metaller için FCC, dekahedron ve ikosahedral yapılar tanımlanmış bulunmaktadır[67-71].

2.5.1 Kristal Yapılar

Bu bölümde FCC, BCC ve HCP nanokristallerinden bahsedilecektir, çünkü nanoalaşımelerde metallerin çoğu bu örgülerden bir tanesi ile kristalize olur.

2.5.1.1 Yüzey Merkezli Kübik Nanoparçacıklar (FCC)

Kararlı yapılara sahip nanoparçacıkların oluşturulmasını amaçladığımız için sadece düşük yüzey enerjisinin yönelimlerini gösteren kristal parçaları keserek başlıyoruz. Çoğu metalde bunlar, en yoğun atom paketlenmesi olan yüzeylere karşılık gelir. FCC örgüde en sıkı yüzey (111) yüzeyine karşılık gelir. (111) yüzeyleri düzlem üzerinde altı komşusu olduğundan sıkı paketlenmiştir.

Yüzeyi sadece (111) yönleri içeren bir nanoparçacık elde etmek için yapılması gereken yollardan biri oktahedral parça kesmektir. Başka bir yol ise tetrahedral bir parçanın kesilmesi olabilir. Ancak tetrahedral yapılar oktahedral yapılara göre daha az yaygındır. Bir istisna olarak 20 atomdan oluşan Au_{20} atom yığını tetrahedron yapıya sahiptir ve bu yüzden oktohedron temelli yapılar üzerinde durulacaktır.

Düzenli oktahedron (O_h) kendi tabanlarını paylaşan iki kare piramitten oluşmuştur.(Şekil 2.2) Düzenli oktahedronun sekiz yüzeyi eşkenar üçgenlerden oluşmuştur. Düzenli oktahedronun simetri grubu 48 element içerdiğinden son derece simetrik. Bir O_h , 12 kenarının her birinde bulunan atomların sayısı tek bir tam sayı indisi olan n ile karakterize edilebilir. Oktahedronun toplam atom sayısı,

$$N_{O_h} = \frac{1}{3}(2n_l^3 + n_l) \quad (2.7)$$

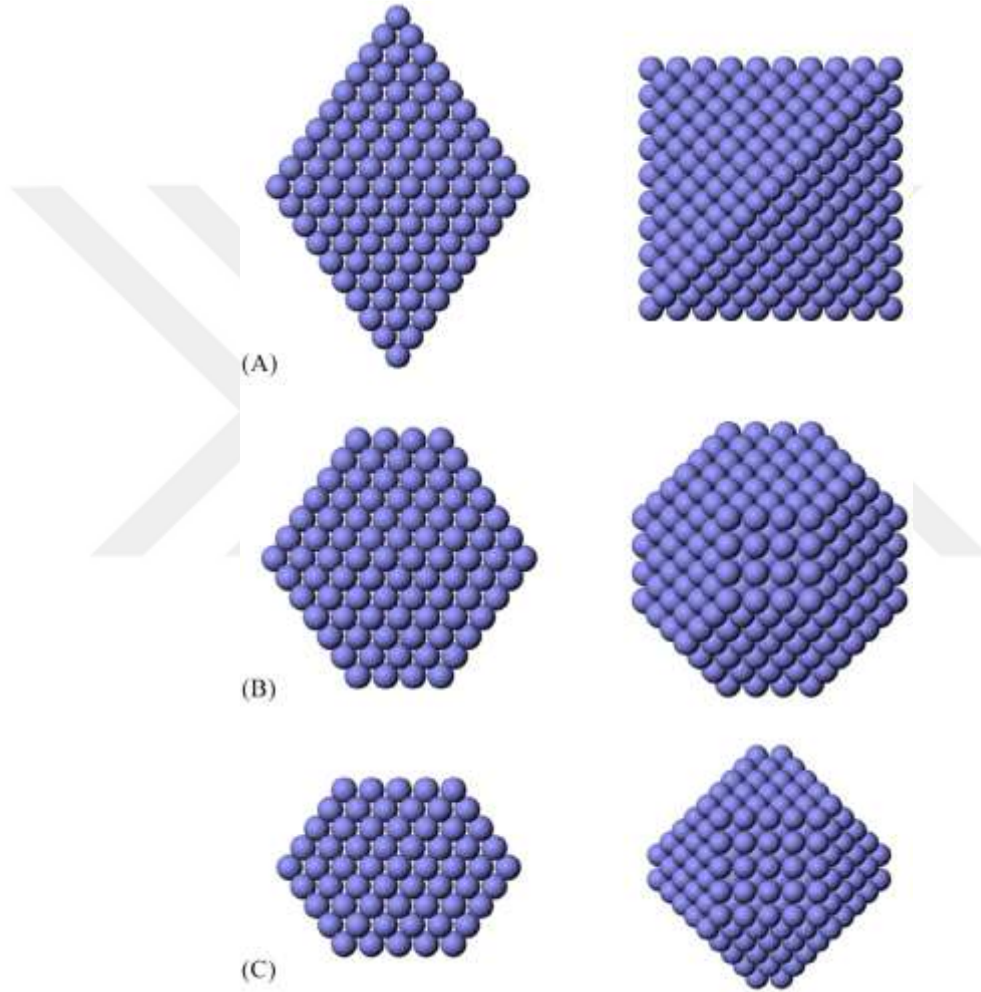
dir ve $N_{O_h} = 1, 6, 19, 44, 85, \dots$ geometrik sihirli sayı serisini verir. Bu eşitlik 1 ve $n_l - 1$ ve $n_l \times n_l$ tekli düzlem arasındaki bütün boyutlar için kare atomik düzlem dikkate alınarak elde edilmiştir. O_h yapı büyük bir yüzey hacim oranına sahiptir bu nedenle özellikle enerji açısından olumlu olması beklenmez. Daha küçük yüzey hacim oranına sahip yapılar, oktahedronun köşeleri kesilerek elde edilir. Köşelerin bu şekilde kesilmesiyle enerjisi yüksek altı tane (100) yüzeyler oluşur. Simetrik olarak kesilmiş oktahedronu(TO) karakterize etmek için n_l 'nin yanı sıra fazladan bir tamsayıya ihtiyacımız vardır. Bu ikinci indeks n_{cut} tır ve her bir köşeden elimine edilen katmanların sayısına karşılık gelir. n_{cut} katmanlarının kesilmesiyle, toplamda $2n_{cut}^3 + 3n_{cut}^2 + n_{cut}$ atom elimine edilir, böylece simetrik TO'ların sihirli sayıları

$$N_{TO} = \frac{1}{3}(2n_l^3 + n_l) - 2n_{cut}^3 - 3n_{cut}^2 - n_{cut} \quad (2.8)$$

olur. Bu kesilme kenarı $n_{cut} + 1$ atomları içeren altı kare (100) yüzey oluştururken, sekiz orijinal üçgen sıkı paketlenmiş (111) yüzey altıgen haline gelir. Bu altıgenler, genel olarak, birbiri ardına olmayan üç tane $n_{cut} + 1$ ve üç tane $n_l - 2n_{cut}$ kenar uzunluğuna sahip olmasından dolayı düzenli değildir. $n_{cut} + 1 = n_l - 2n_{cut}$ olduğunda, yani $n_l = 3n_{cut} + 1$ olduğunda, düzenli altıgen yüzleri olan kesilmiş oktahedronlar mümkündür. Bu koşul sağlanırsa, düzenli TO'lar elde edilir (Şekil 2.2B'ye bakınız)ve geometrik sihirli sayıları,

$$N_{TO}^{düzenli} = \frac{1}{27}(16n_l^3 - 3n_l^2 + 12n_l + 2) \quad (2.9)$$

şeklinde olur bu da $n_l = 4, 7, 10, 13, \dots$ için $N_{TO}^{düzenli} = 38, 201, 586, 1289, \dots$ sayı serisini verir. Sonuç olarak $n_l = 2n_{cut} + 1$ olduğunda hegzagonal yüzeyler üçgen yüzeylere dejenere olur ve küboktahedron(COh) yapı elde edilir. Küboktahedron yapıda, açık (100) yüzeylerin toplam alanı, kapalı yüzeylerin toplam alanından daha büyüktür.



Şekil 2.2 Üstten alta doğru, oktahedron, düzenli kesik oktahedron ve kübikoktahedron yapılar

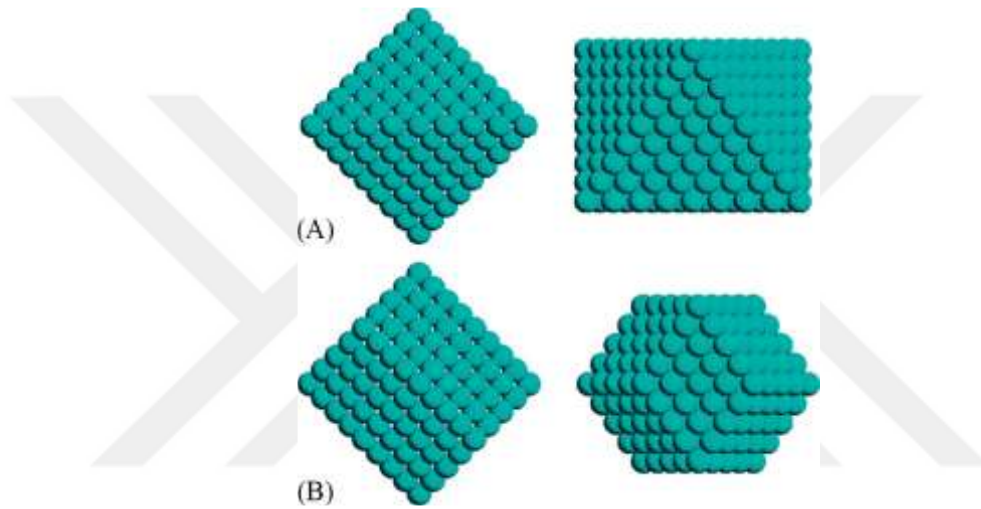
Küboktahedron yapının sihirli sayıları aşağıdaki gibidir

$$N_{COh} = \frac{1}{12}(5n_l^3 + 7n_l) \quad (2.10)$$

ve n_{cut} cinsinden

$$N_{COh} = \frac{1}{3}(10n_{cut}^3 + 15n_{cut}^2 + 11n_{cut} + 3) \quad (2.11)$$

yazılır, buda $n_l = 1,3,5,7,9,..$ ve $n_{cut} = 0,1,2,3,4,..$ için $N_{COh} = 1,13,55,147,309,..$ sihirli sayılarını vermektedir. Düzenli Ino dekahedra ve Mackay ikosahedra için geometrik sihirli sayı dizisinin aynı olduğunu göreceğiz ki bu da küboktahedronun gerçekten konsantre atomik tabakalardan yapılmış soğan benzeri bir yapıya sahip olduğunu belirtirken, iç içe geçmiş katmanların sayısı $k = n_{cut} + 1$ dir.



Şekil 2.3 (A) 489 atom içeren BCC örgü içinde düzensiz sekizyüzlü. (B) Oktahedronun ortak tabanının her köşesinden 30 atom keserek elde edilen rombik dodekahedron, 369 atom içeriyor. Her yapı iki görünümde gösterilmektedir.

BCC örgü içinde, en yoğun atomik yığın (110) yüzeyindedir. Bir sekiz yüzeylinin yapısı sadece (100) yüzeyler sağlayan BCC parçasını kesmek mümkündür.(Şekil 2.3A). Aslında sekiz üçgen yüzümler ikizkenar üçgen olup tabanı diğer kenarlardan $2\sqrt{3}$ kat uzundur. Üçgenlerin hem taban hem de kısa kenarları aynı sayıda n_l atom içerir. Bu oktahedronun altı köşesinin hepsi eşdeğer değildir. Üst ve alt köşeler (Şekil 2.3A sol panel), iki piramidin ortak tabanının köşelerinde kalan dört köşeden farklıdır. BCC oktahedron sihirli sayıları FCC durumunda olduğu gibi aynı formülle eşitlik 2.7’de olduğu gibi ifade edilebilir. Büyük yüzey hacim oranına sahip olması nedeniyle bu yapının olumlu olması beklenmemektedir, bu nedenle kesmeler avantajlı olabilir. Özellikle atomlar iki piramidin ortak tabanının dört köşesinden çıkarılırsa (110) yüzeyler tekrar ortaya çıkar. Dolayısıyla bu kesme uygun olacaktır. N_{cut} katmanları çıkartılırsa, yani $k=n_{cut} +1$

olan 4 eşkenar yüz görülürken diğer yönler düzensiz beşgenlerdir. Toplam atom sayısı aşağıdaki gibi verilir.

$$N_{TO}^{bcc} = \frac{1}{3}(2n_l^3 + n_l) - \frac{2}{3}(2n_{cut}^3 + 3n_{cut}^2 + n_{cut}) \quad (2.12)$$

Eğer $n_l=2n_{cut}+1$ olursa, düzensiz beşgenler eşkenar dörtgen olur, böylece yapı bir kenarı k olan 12 eşit eşkenarlı rombus yüzeye sahip eşkenar rombus (RD) haline gelir. Eşkenar paralel yüzlü Şekil 2.3B de gösterilmiştir ve geometrik sihirli sayıları,

$$N_{RD} = 4k^3 - 6k^2 + 4k - 1 \quad (2.13)$$

ile verilir. Böylece sihirli sayı dizisi 1,15,65,175,369,671... olur. Eşkenar paralel yüzlü şekil eş atomik tabakalardan oluşan bir yapıdır. Ayrıca altı keskin köşesi de kesilebilir böylece (100) yüzeyler ortaya çıkar.

2.5.1.2 Altıgen Sıkı Paketlenmiş (HCP) Nanoparçacıklar

HCP örgüde, yüzeyi tamamen dolu yüzeylerden oluşan bir nano parçacık oluşturmak mümkün değildir. Aslında ikiden fazla paralel sıkı paket (0001) yüzeylerin olması mümkün değildir. Bununla birlikte (1011) yüzeyleri de zordur, zira her atom yüzey düzleminde en yakın beş komşuya sahiptir. Yüzeyi 12 (1011) yönden yapılmış olan altıgen çift piramidi oluşturmak mümkündür. Bu çift piramit, üst ve alt tepe noktalarını kesip, kesilmiş altıgen çift piramidi elde ederek oldukça büyük bir yüzey/hacim oranına sahiptir. Bu kesme iki altıgen (0001) yakın yüzeyleri ortaya çıkarmaktadır.

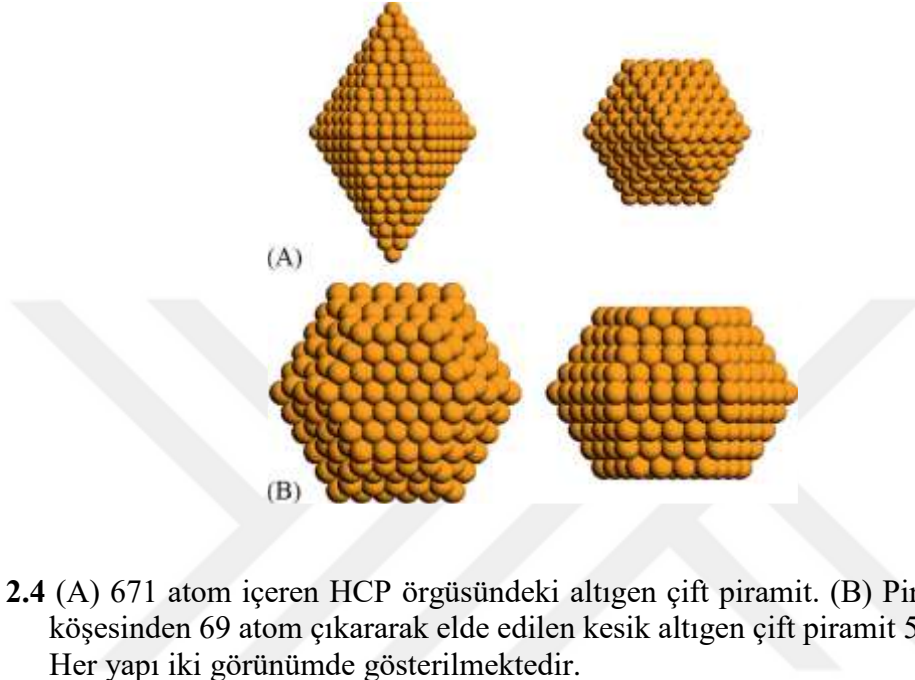
2.5.2 Kristal Olmayan Yapılar

2.5.2.1 Mackay İkosahedra

Mackay ikosahedra[11], ortak merkezli atomik tabakalar halinde düzenlenmiş kristal olmayan bir yapıdır. K atomik kabuklu ikosahedron aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$N_{Ih}^M = \frac{1}{3}(10k^3 - 15k^2 + 11k - 3) \quad (2.14)$$

burada $k \geq 1$ ve k katmanların sayısıdır, böylece bir dizi atom katmanı elde edilir. Geometrik sihirli sayıları 1,13,55,147,309,561,923...olarak devam eder ve bu küboktahedra ve kare yüzeyleri olan İnodekahedronun aynı serisidir.



Şekil 2.4 (A) 671 atom içeren HCP örgüsündeki altıgen çift piramit. (B) Piramidin üst ve alt köşesinden 69 atom çıkararak elde edilen kesik altıgen çift piramit 533 atom içeriyor. Her yapı iki görünümde gösterilmektedir.

İkosahedron (111) benzeri 20 tane üçgen yüzeye ve 12 köşe atomuna sahiptir. Zıt köşelerdeki her bir çift 5 katlı simetri eksenini üzerindedir. Bir ikosaedronun merkezindeki köşe atomu ortak paylaşımlı 20 tane FCC tetrahedradan oluşmuş olarak düşünülebilir. 20 tane düzenli tetrahedra ortak bir köşe atomu etrafında paklendiğinde büyük boşluklar kalır. Bu boşlukları doldurmak için tetrahedra biçimsiz olmalıdır.

Bu ara katman mesafelerinin katmanlar arası boşluğun en yakın komşu mesafeler sıkıştırılacağı şekilde yığın halinde katıdaki optimum değerlerine göre atomlar arası mesafeleri değiştirmeye yöneliktir. Bu bozulma dekahedral yapısı üzerinde çok daha büyük bir yük oluşturur.

Mackay ikosaedral yapılar, yüzeylerin yeniden farklı türde yapılanmalarında görülebilir. Bunlar ilk olarak Garzon ve diğerleri[28] tarafından önerilen düşük simetri yapılarının temelini oluşturmaktadır. Bu ikosaedronun yüzeyi köşe kısımlarının yeniden yapılandırılmasıyla yeniden “rosette reconstruction” yapı oluşur. Bu yapıda köşe atomu, eski beş yüzey komşusu

ile birlikte altıgen bir halka oluşturmak için küme yüzeyine girer. Bu tür yapılarda ikosahedronun boyutu arttıkça Pt ve Au gibi metaller için daha elverişli hale gelir.

2.5.2.2 Anti Mackay Yapılar

Mackay ikosahedron, ikosahedral simetriye sahip tek nanoparçacık yapısı değildir. Bir Mackay ikosahedron dış atom katmanını anti-Mackay[72] atom katmanı olarak adlandırarak farklı bir ikosahedron elde edilebilir. Bu dış tabakanın atomlarının altta yatan alt tabakanın FCC benzeri yüzeyleri yerine HCP benzeri yüzeyleri yerleştirilmesine karşılık gelir (Şekil 1.1). Bu sayede, Mackay dış katmanına daha az sayıda atom yerleştirilebilir. Böylece anti-Mackay ikosahedronun sihirli sayıları $k \geq 3$ için,

$$N_{I_h}^{aM}(k) = N_{I_h}^M(k) - 10(k - 2) \quad (2.15)$$

Bu dizi, $N_{I_h}^{aM} = 45, 127, 279, 521, 873 \dots$ şeklinde devam eden sihirli sayıları verir. Anti-Mackay atomik katmanları Mackay katmanlarından daha az yoğun olduğundan, katmanlar arası en yakın komşu mesafeleri daha da gerilir. Sonuç olarak, anti-Mackay ikosahedronun metalik nanoparçacıklarda enerjik olarak elverişli olması beklenmektedir. Bu durum nanoalaşımlarda farklı olabilir. Örneğin Ag-Cu çekirdek kabuk nanoalaşımlarda farklı olabilir. İkosahedral nanoparçacıklar elde etmek için bir başka yol ise anti-Mackay ikosahedral kiral bir bozulma uygulamaktır (Şekil 2. 1 C). Böylece küme tüm dönme simetrilerini korurken ayna düzlemini kaybeder. Kiral olmayan anti-Mackay atom katmanının bir kiral atoma dönüşümü, aynı açıyla (19.5 dereceye yakın) yüzey üzerindeki üçgen adaların uyumlu dönüşü vasıtasıyla gerçekleşir. Bu rotasyon, yüzeyler arasındaki kenarlar boyunca yeni en yakın komşuluk bağları yaratır, böylece enerjik açıdan olumlu olabilir.

BÖLÜM 3

Ni_nAg_m (n+m=147,309,561) ÇEKİRDEK-KABUK ATOM YIĞINLARININ GLOBAL MİNİMUM YAPILARI

Son yıllarda, nano ölçekteki atom yığınları ilgi çekici özelliklerinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır. Birçok durumda bu özellikler nano parçacığın yapısına, büyüklüğüne, çok bileşenli durumda da kompozisyonuna bağlıdır. Bundan dolayı, nanoparçacıkların hem deneysel hem de teorik(hesaplamalı) olarak incelenmesi konusunda büyük çabalar sarf edilmektedir. Hesaplama bakış açısından, nanoparçacığın büyüklüğü ve kompozisyonu bilgisinden başlayarak nanoparçacığın en düşük enerjili yapısını elde etmektir. Belirli bir büyüklük ve kompozisyonda verilen bir nanoparçacığın sahip olacağı olası yapıların sayısının çok fazla olması nedeniyle, nanoparçacığın en düşük enerjili yapısının elde edilmesi çok önemlidir. Bu yapılar, yapısal motiflerin çeşitliliğine çok bağlıdır. Bu motifler, bulk kristal yapının(kristal motifler) bir parçası veya ikosahedral, dekahedron ve çoklu-ikosahedra gibi(kristal olmayan) bulk kristal yapıda karşılığı olmayan yapıları da içerir. Bulk yapıdaki örgü periyodikliği kısıtlaması nanoparçacıklar için geçerli olmadığından dolayı, kristal olmayan motifler bulk halinde olduğundan çok daha çeşitli yapılara sahiptir.

Bilgisayar modelleme, serbest nanoparçacıkların geometrik yapısını değerlendirmek için gerekli bir araçtır, çünkü mevcut deneysel teknikler yalnızca nanoparçacık yapısının dolaylı araştırmasını sağlar ve bu nedenle teori ile deney arasındaki işbirliği vazgeçilmez olur. Yapısal bir parmak izi olarak işlev görebilen deneysel gözlenebilir örnekler, nanoparçacığın hareketliliği, kohezyon enerjileri, elektron kırınım desenleri, fotoelektron spektrumları ve ayrıca titreşim spektroskopisini içermektedir. Bu özellikler teorik olarak çeşitli atom yığını yapıları için belirlenebilir ve ilgili deney verileri ile karşılaştırılabilir. Deneysel sonucu en iyi şekilde üreten yapı, makul bir güvenle doğru yapı olarak kabul edilir. Hareketsiz bir örgüye gömülmüş veya bir alt tabakaya çöken atom yığınları, angstrom mertebesinde çözünürlükte elde edebilen mikroskopi teknikleri ile analiz edilebilir. Bununla birlikte, gaz fazındaki atom

yığınlarının geometrisi genelde bu türden deneylerden çıkarılamaz, zira çevre, atom yığını yapısını kuvvetle etkilemektedir.

Yeterince düşük sıcaklıklarda, bir atom yığını, potansiyel enerjisini en aza indirgeyen ve genelde global minimum (GM) yapı olarak adlandırılan katı bir yapıya sahiptir. Teorik araçlarla GM yapısının bulunması, atom yığını boyutu ile yapısal izomerlerin sayısının yaklaşık üstel olarak artması nedeniyle, homo-atomik kümeler için zaten zor bir işlemdir. İkosahedra, decahedra, çoklu-tetrahedra gibi gergin kristalize olmayan yapılara, hatta düzensiz atomik dolgulara kadar değişen yapısal motiflerin her çeşidi, potansiyel enerji yüzeyini(PES) çoklu huni işlevine dönüştüren sonlu atomik sistemlerde yaygın olarak görülür. İkili A_xB_{N-x} nano-alaşımlarının potansiyel enerji yüzeyi, homotopların varlığı nedeniyle daha da karmaşıktır [47,73]. Homotop sayısı atom yığını boyutu ile birlikte arttıkça, konfigürasyonel enerjilerin spektrumu, saf metal atom yığınlarından çok, nano-alaşımlar için yoğunlaşır ve tek bir yapısal motifle ilişkili farklı homotop'ları ayıran yüksek enerji bariyerlerinin bulunması alışılmadık bir durum değildir. Dahası, metalik etkileşimlerin çok-cisimli karakteri ve tipik metalik bağların yumuşaklığına bağlı olarak, nano-alaşımlar genellikle yüksek bir akıcılık derecesine sahiptir, bu nedenle farklı yapısal düzenlemeler dar bir enerji aralığında yer alır. Tüm bu zorluklar, gerçekçi yapıları belirlemek ve elektronik özelliklere erişmek için birinci prensip teorik yaklaşımı kullanma gereği ile daha da kötüleşmektedir.

Nano alaşımlar, sıklıkla saf metal atom yığınlarında gözlemlenen farklı atomik paketleme düzenleri benimserler. Ayrıca, bulk limit diyagramında karışmayan birçok elementin, kritik bir boyutun altında ekzotermik oluşum enerjilerine sahip olması nedeniyle, bulk faz diyagramları nano-alaşımların oluşum enerjileri hakkında tahmin yapmaya izin vermez. Kimyasal diziliş düzeninin (çekirdek-kabuk, soğan katmanı, rasgele karışım, Janus ayrımı vs) hangi bileşenden yana olduğunu ve her desen için sorumlu olan fiziksel faktörlerin belirlemesini bilmek isteyebiliriz. Karışmayan elementler, düzlemsel bir ara yüz ile yığinsal sınırdan ayrılma eğilimindedir, ancak, aynı iki elementin, nano ölçekte küresel çekirdek-kabuk parçacıkları oluşturduğu ve böylece ara yüzey alanını en aza indirmeyen bir ayrışma modeli olduğu bulunmuştur.

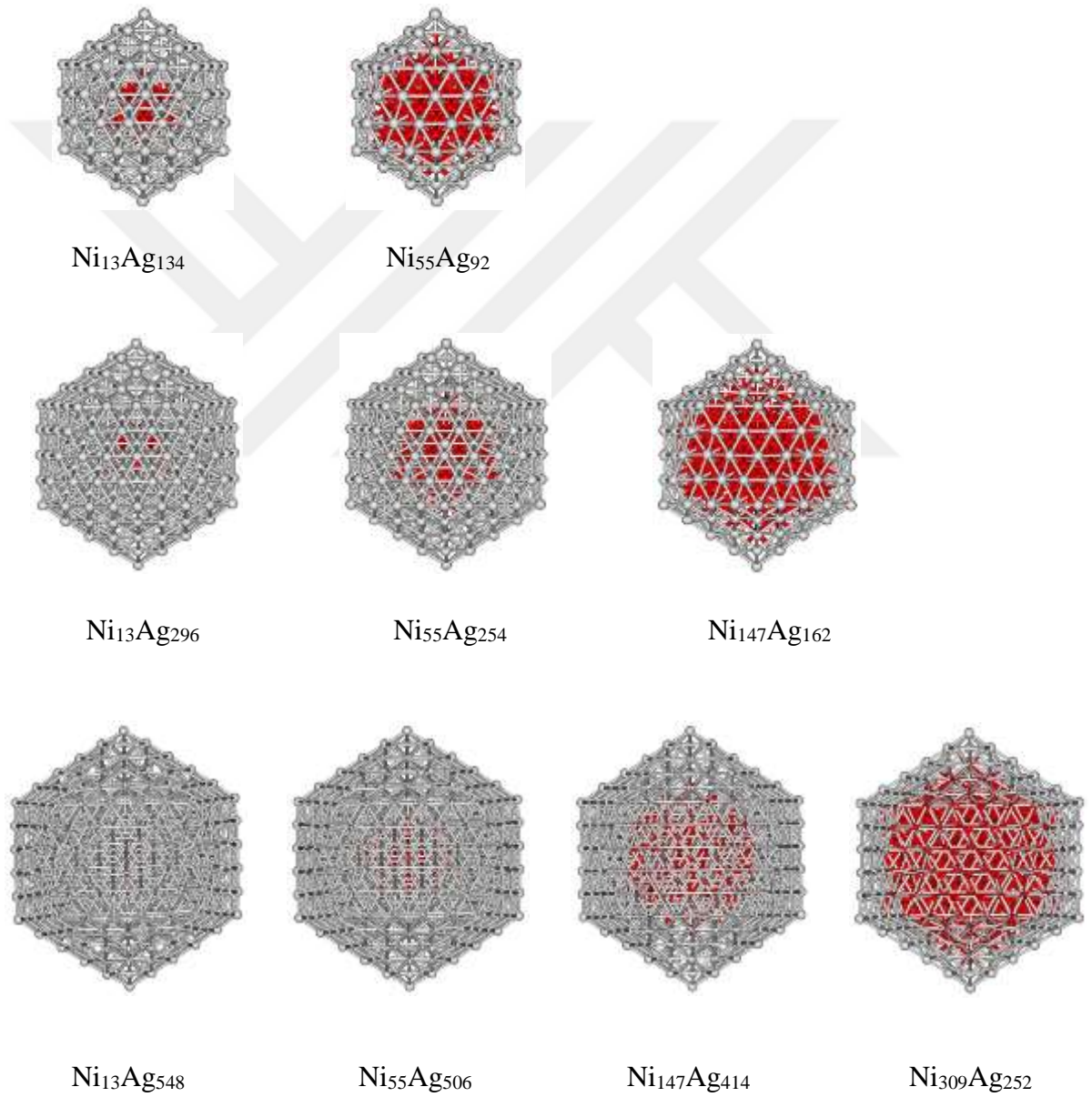
Bir nano-alaşımın yapısal ve segregasyon (ayrışma) tercihlerini belirleyen birkaç faktör vardır: Örneğin, iki elementin kohezyon enerjisindeki büyük fark, karıştırmaya karşı ve yığın limitinde faz ayrılmasına neden olan bir faktördür. Aynı faktör, en güçlü homo-atomik bağların sayısının

en fazla olduğu nano-alaşım yapılarını tercih eder. Ara yüzey enerjisi, küçük bir nanoparçacığın toplam enerji ile karşılaştırılabilir olabilir ve çekirdek-kabuk ve Janus-benzeri ayrışma modellerinin görece kararlılığı, hetero-atomik A-B bağlarının gücüne ve ayrıca olası iyonik bağlanmaya katkısına bağlı olacaktır. İkinci bir önemli faktör yüzey enerjisindeki farktır. Daha düşük yüzey enerjisine sahip element, atom yığınının yüzeyine ayrışma eğilimi gösterecektir, ancak özel kompozisyona bağlı olarak, bu faktör tek başına alaşım yapan çekirdeğin oluşumuna karşı değildir. Üçüncü faktör, tamamen geometrik olarak boyut uyumsuzluğudur; bu, "büyük" element tarafından oluşturulan bir kabuğun, paketlenmeyi optimize etmek için "küçük" element tarafından oluşturulan bir çekirdeği çevrelediği yapıları tercih etme eğilimindedir. Boyut uyumsuzluğu etkisi, en sıkı atomik paketlemesinde çekirdek bölgesinde biriken stresin hafifletilmesine yardımcı olur ve çoklu-ikosahedral (pIh) veya politetrahedral (pTh) yapıların oluşumunu destekler. Son olarak, tamamen kuantum elektron-kabuk etkileri veya hatta manyetik etkiler, nano-alaşım yapıları üzerinde güçlü bir etkiye sahip olabilir.

Son zamanlarda, hem deneysel hem de teorik olarak gümüş içeren Cu-Ag, Co-Ag ve Ni-Ag nanoalaşımaları faz ayrışmasına tipik örnekler olarak yoğun bir şekilde çalışılmıştır [8,9,13,15-17,74,75]. Cu-Ag, Co-Ag ve Ni-Ag nanoalaşımalarının yapıları N=50 atomdan daha küçük boyuttaki nanoalaşımelerde genellikle çekirdek-kabuk çoklu ikosahedral yapılar olarak görülmektedir[8,9,74]. Bu çoklu ikosahedral yapılar Ag atomları yüzeyde olacak şekilde, 13 atomdan oluşan temel ikosahedral yapıların birbirleri içerisine geçmesiyle oluşmuşlardır. Çoklu ikosahedral yapılar çok sıkı yapılardır ve en yakın komşu atom bağlarının sayısı çok fazladır. Fakat tek tip atomdan oluşan nanoparçacıklarda atomlar arasındaki bağlar çok sıktır çünkü yüzey atomları arasındaki bağlar açılmış ve içerideki atomlar da sıkışmıştır. Geçiş ve soy metaller için bu tercih edilen bir durum değildir, çünkü bağ düzeni ve bağ uzunluğu korelasyonu zıttır yani yüzey atomları arasındaki bağlar iç kısımdaki bağlardan daha kısadır. Bu problem ikili veya çoklu nanoalaşımelerde içeride bulunan atomların tek türden, yüzeydeki atoma göre boyut olarak daha küçük ve yüzey enerjisi daha büyük olması ve ayrıca ikosahedral yapıya sahip olmasıyla çözülebilmektedir. Böylelikle, nanoalaşımdaki gerginlik azaltılmış ve yapı kararlılık kazanmaktadır. Bu durum Cu-Ag ve Ni-Ag nanoalaşımalarına uymaktadır.

Bu çalışmada, N=147,309,561 sayıdaki çekirdek-kabuk yapısına sahip Ni-Ag nanoalaşımaları teorik olarak çalışılmıştır. Toplam atom sayısı N=147 için $Ni_{13}Ag_{134}$, $Ni_{55}Ag_{92}$, N=309 için $Ni_{13}Ag_{296}$, $Ni_{55}Ag_{252}$ $Ni_{147}Ag_{162}$, ve N=561 için $Ni_{13}Ag_{548}$, $Ni_{55}Ag_{506}$ $Ni_{147}Ag_{414}$, $Ni_{309}Ag_{252}$ nanoalaşımaları için geometri optimizasyonları yapılarak global minimum(GM) yapıları elde

edilmiştir. Ni-Ag nanoalaşımalarının global minimum yapıları Monte Carlo(MC) simülasyon yöntemiyle Gupta model potansiyeli ve Basin Hopping(BH) algoritması kullanılarak elde edilmiştir. N=147,309,561 sayıdaki çekirdek-kabuk yapısına sahip Ni-Ag nanoalaşımalarının yapıları Şekil 3.1’de verilmiştir. Ni-Ag nanoalaşımalarının global minimum yapıları incelendiğinde bütün yapıların çekirdek-kabuk düzeninde Mackay ikosahedral yapıya sahip oldukları görülmektedir. Bu yapılarda boyut olarak küçük, kohesif enerjisi ve yüzey enerjisi büyük olan Ni atomlarının çekirdekte Ag atomlarının ise yüzeyde olduğu görülmektedir.



Şekil 3.1 Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) Çekirdek-Kabuk Atom Yığılıklarının Global Minimum Yapıları.

Ni-Ag nanoalaşımalarının çekirdek-kabuk şeklinde ayrışmasının bir başka nedeni de Ni ve Ag atomlarının büyüklüklerinin örtüşmeme oranıdır. Bu oran $(r_{Ag} - r_{Ni})/r_{Ag}$ ifadesiyle bulunur ve Ni-Ag için %13,8'dir. Atomların örtüşmeme oranı büyüdükçe ayrışmaları da kolaylaşmaktadır.

Global minimum geometrileri bulunan Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımaların en yakın komşu analizi Ovito Analiz programı[76] kullanılarak ikosahedral, FCC ve HCP atomlarının sayısı belirlenerek Çizelge 3.1'de verilmiştir.

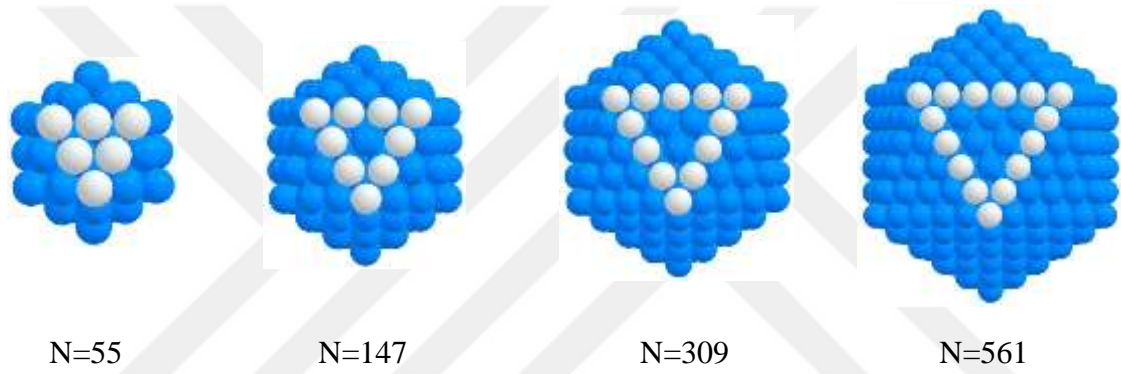
Çizelge 3.1 Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) Çekirdek-Kabuk Atom Yığılıklarının Ortak Komşu Analizi sonucu elde edilen ikosahedral FCC ve HCP yapısına sahip atom sayıları.

Nanoalaşım	İkosahedral	FCC	HCP	Diğer
$Ni_{13}Ag_{134}$	1	0	54	92
$Ni_{55}Ag_{92}$	1	0	54	92
$Ni_{13}Ag_{296}$	1	20	126	162
$Ni_{55}Ag_{254}$	1	20	126	162
$Ni_{147}Ag_{162}$	1	20	126	162
$Ni_{13}Ag_{548}$	1	80	228	252
$Ni_{55}Ag_{506}$	1	80	228	252
$Ni_{147}Ag_{414}$	1	80	228	252
$Ni_{309}Ag_{252}$	1	80	228	252

Çizelge incelendiğinde bütün kompozisyonların bir tane ikosahedral atomu olduğu görülmektedir. 147 atomlu $Ni_{13}Ag_{134}$ ve $Ni_{55}Ag_{92}$ kompozisyonları 54 tane HCP atomu bulundurmakta ve hiç FCC atomu bulunmamaktadır. Ayrıca bu kompozisyonlar ikosahedral, FCC ve HCP olarak tanımlanamayan yapılara sahip olan atomların sayısı da Çizelgede diğer olarak belirtilmiştir. Mackay ikosahedral geometriye sahip nanoalaşımelerde FCC ve HCP yapısına sahip atomların bulunduğu yerler Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Mackay ikosahedral düzgün 20 yüzlü bir yapıdır ve yüzeyler (111) yüzeyidir.

N=55 atom için (111) yüzeyindeki atomların hepsi köşe ve kenar atomlarıdır. N=147 için Şekil3.2'de görüldüğü gibi (111) yüzeylerinde köşe ve kenar atomlarının yanı sıra bir tane de

yüzeyin ortasında atom bulunmaktadır. Yüzeyin ortasında bulunan bu atom FCC yapısına sahiptir. Diğer köşe ve kenar atomları ise HCP yapısına sahip atomlardır. Dolayısıyla N=55 için FCC yapıda atom bulunmamaktadır ve merkezdeki ikosahedral atom haricindeki 54 atom HCP yapıdadır. N=309 için 20 tane (111) yüzeyinin ortasında üçer tane FCC atomu bulunmaktadır. N=561 için ise (111) yüzeylerinin ortasında altışar tane HCP atomu bulunmaktadır. OVITO[76] programı ile yapılan yapı analizinde seçilen ikosahedral nanoparçacığın son katmanındaki atomların hangi yapıda olduğu verilmez ve “diğer” olarak adlandırılır. Çünkü herhangi bir atomun hangi yapının bir parçası olduğu belirlenirken etrafının atomlarla sarılması gerekir. Oysa en dış kabuktaki atomların komşulukları sadece nanoparçacığın içerisine doğrudur.



Şekil 3.2 Atom sayısı N=55,147,309,561 olan düzgün 20 yüzlü (111) yüzeyine sahip ikosahedral nanoparçacıklarda FCC ve HCP atomlarının şematik gösterimi.

BÖLÜM 4

Ni_nAg_m (n+m=147,309,561) ÇEKİRDEK-KABUK ATOM YIĞINLARININ ERİME DİNAMIĞI

4.1 GİRİŞ

Bu bölümde Çekirdek-Kabuk yapısına sahip Ni_nAg_m (n+m=147,309,561) atom yığınlarının erime dinamiği kanonik(NVT) moleküler dinamik simülasyonu ile incelenmiştir. Atomlar arası etkileşimler Gupta potansiyel enerji fonksiyonu ile tanımlanmıştır. Basin Hopping algoritması kullanılarak elde edilen en kararlı yapılarından başlanarak 1 K'lik artışlarla adım adım ısıtılmış ve katı-sıvı faz geçişlerine ait veriler elde edilmiştir. Sistemin sıcaklığı Anderson termometresiyle kontrol edilmiştir ve Newton hareket denklemleri Verlet Leapfrog algoritmasıyla çözülmüştür. Moleküler Dinamik simülasyonlarında zaman adımı 7 fs olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak potansiyel enerji(kalorik eğri) ve Lindemann indisindeki değişim erime sıcaklığını tanımlamak için kullanılmıştır. Kalorik eğrilerdeki eğrinin eğimindeki değişimler nanoalaşımarda katı-sıvı faz geçişlerine karşılık gelmektedir. Lindemann indisi de nanoparçacıklardaki erime geçişini tanımlamada yaygın olarak kullanılmıştır. Lindemann indisi(δ), bağ uzunluğu dalgalanmalarının kare ortalamasının karekökü olarak tanımlanmaktadır.

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \sqrt{\frac{\langle r_{ij}^2 \rangle_t - \langle r_{ij} \rangle_t^2}{\langle r_{ij} \rangle_t}} \quad (4.1)$$

burada r_{ij} i ve j atomları arasındaki uzaklık ve $\langle \rangle_t$ zaman ortalamasını göstermektedir. Katı durumda atomlar buldukları denge konumu etrafında küçük genlikli titreşimler yaparlar ve Lindemann indisleri küçüktür, bağ uzunluğundaki kare ortalama yer değiştirme sapmaları %2 den küçüktür. Erime noktasına gelindiğinde bağ uzunluklarındaki değişimler %10'u geçmektedir.

Nanoalaşımın dinamik gelişimini aydınlatmak için atomların artan sıcaklıkla birlikte hareketlenmelerinden dolayı her bir atomun kare ortalama yer değıştirmelerinin karekökü(RMSD) hesaplanmaktadır. Herhangi bir sıcaklıktaki RMSD değeri hesaplanırken o sıcaklıktaki konfigürasyon global minimum yapıdaki konfigürasyonla karşılaştırılmaktadır. RMSD parametresi atomların hareketli ya da durgun olduğunu göstermektedir ve eşitlik 4.2’de verilmiştir.

$$RMSD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{atom} (x_i - x_i^c)^2 + (y_i - y_i^c)^2 + (z_i - z_i^c)^2}{N}} \quad (4.2)$$

4.2 eşitliğinde x_i , y_i ve z_i global minimum koordinatlarıdır ve x_i^c , y_i^c ve z_i^c ise MD yörüngesinden elde edilen herhangi bir sıcaklığa karşı gelen koordinatlarıdır. N ise nanoalaşımdaki atom sayısını göstermektedir. Bu çalışmada RMSD hesaplamaları “Chemcraft”[77] programı kullanılarak yapılmıştır.

Nanoalaşımın yapısal ve dinamik özelliklerini belirlemede kullanılan araçlardan biri de radyal dağılım fonksiyonudur(RDF). Bir sistemin katı, sıvı ya da gaz fazlarından hangisinde olduğuna, radyal dağılım fonksiyonu ile yapılan incelemelerle açıklık getirilmektedir. Bu yöntemde Nanoalaşımın belirlenen sıcaklıktaki koordinatları kullanılmaktadır. Nanoalaşımın koordinatlarından sistemin kütle merkezi bulunmakta ve bütün atomların kütle merkezine olan uzaklıkları bulunarak bir dağılım elde edilmektedir[78].

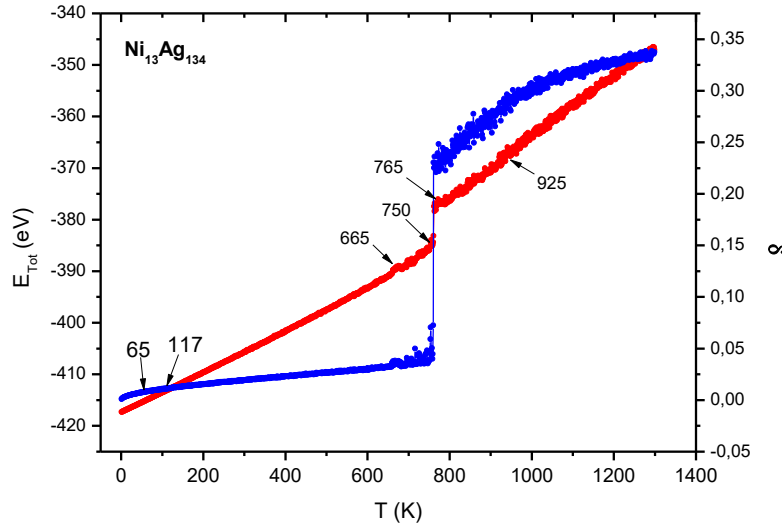
Nanoalaşımın dinamiği incelenirken genellikle Nanoalaşımın en kararlı yapısından başlanılır ve sistemin sıcaklığı adım adım artırılarak faz uzayı yörüngeleri elde edilir. Düşük sıcaklıklarda nanoalaşımın dinamik gelişimini tanımlayan yörüngeler, sadece bir izomere karşılık gelen konfigürasyon uzayının bir kısmı ile sınırlıdır. Nanoalaşımın sıcaklığı arttıkça ve en düşük potansiyel enerji engeli aşıldıkça, nanoalaşım dinamiği bu engel üzerinde bir yol bularak başka bir izomerin çekim alanına girmektedir. Sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte sistemin dinamiği artmakta ve farklı sayıda izomerik formlar örneklenmektedir. İzomerik formlar arasındaki belirgin geçişler kalorik eğrilerde de eğrinin eğimindeki değışimlerden de anlaşılmaktadır. Erime öncesi kalorik eğrinin eğiminde görülen değışimlerin bir kısmı katı-katı dönüşümlere karşılık gelmektedir.

Bu çalışmada ikosahedral yapıya sahip Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımaları çekirdek-kabuk kompozisyonları olarak incelenmiştir. $N=147$ için $Ni_{13}Ag_{134}$ ve $Ni_{55}Ag_{92}$, $N=309$ için $Ni_{13}Ag_{296}$, $Ni_{55}Ag_{254}$, $Ni_{147}Ag_{162}$ ve $N=561$ için $Ni_{13}Ag_{548}$, $Ni_{55}Ag_{506}$, $Ni_{147}Ag_{414}$, $Ni_{309}Ag_{252}$ kompozisyonları için erime dinamiği ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün kompozisyonlar için kalori eğri (grafiklerde kırmızı renkle gösterilmiştir) ve Lindeman indisi (grafiklerde mavi renkle gösterilmiştir) grafikleri çizilerek nanoalaşımaların erime dinamikleri detaylı olarak elde edilmiştir.

4.2 Ni_nAg_m ($n+m=147$) ÇEKİRDEK-KABUK NANOALAŞIMLARININ ERİME DİNAMİĞİ

4.2.1 $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımı

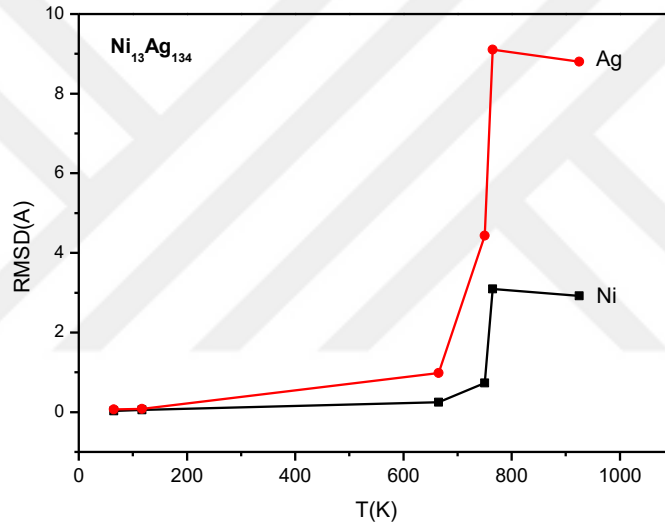
Basin Hopping algoritması kullanılarak global minimum yapısı çekirdek-kabuk ikosahedral olarak elde edilen $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşım, moleküler dinamik simülasyonu ile 1 K'lık sıcaklık artışlarıyla erime davranışı incelenmiştir. Moleküler dinamik simülasyonu sonucunda sıcaklığa karşı enerji değişimini veren kalori eğrisi ve Lindeman grafiği Şekil 4.1'de çizilmiştir.



Şekil 4.1 $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımının kalori ve Lindemann grafiği.

$Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımı için kalori eğri ve Lindemann grafiği incelendiğinde 750 K civarında her iki eğride de ani artışlar olmuştur. Kalori eğri ve Lindemann grafiğindeki eğrilerin eğimindeki ani değişimler Nanoalaşımın eridiğini göstermektedir. Kalori eğrinin eğimindeki

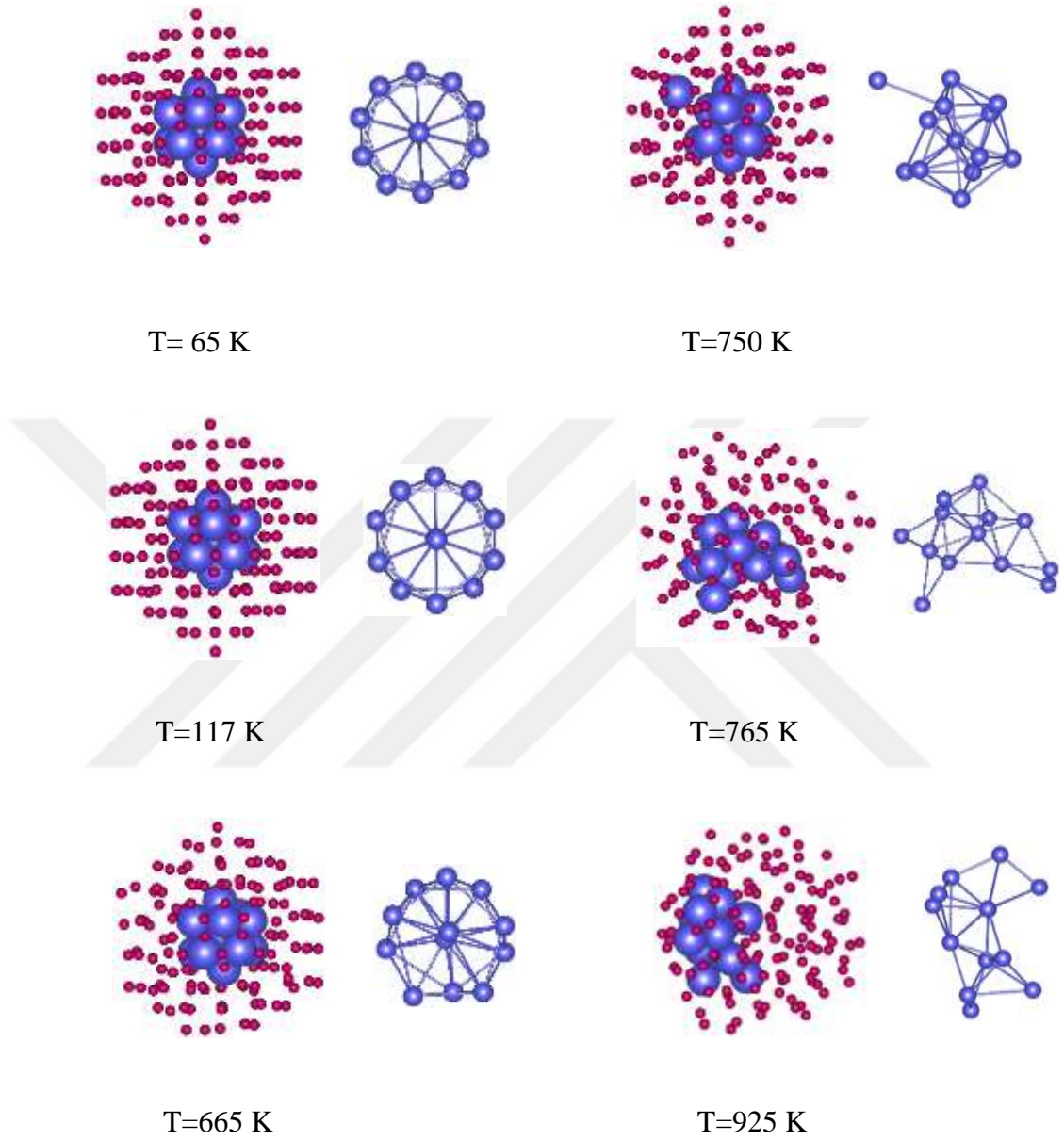
değişim sadece belirli bir sıcaklıkta olmuştur, buda Nanoalaşımın o sıcaklıkta tamamen eridiğini göstermektedir. $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımı merkezde 13 tane Ni atomundan ve bunun üzerinde iki katmanlı 134 tane Ag atomundan oluşmuştur. Şekil 4.2'deki RMSD grafiği incelendiğinde Ni ve Ag atomlarının ayrı ayrı sıcaklığa bağlı olarak yer değiştirmelerinin kare ortalamalarının karekökünü vermektedir. Kalorik eğrideki değişimin olduğu bölgeye kadar Ni ve Ag atomları daha az hareketlidir. Erime öncesi atomların hareketliliği artmaktadır. Hareketlilikteki bu artışlar kabukta bulunan Ag atomlarında daha fazla olmaktadır. Katı-sıvı faz geçişi olduğu anda atomlardaki hareketlilik artmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi erime geçişinin olduğu sıcaklıkta her iki atomda hareketlilik artışı olmuştur. Yüzeyde bulunan Ag atomlarındaki hareketliliğin Ni atomlarına göre daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2 $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımının RMSD grafiği.

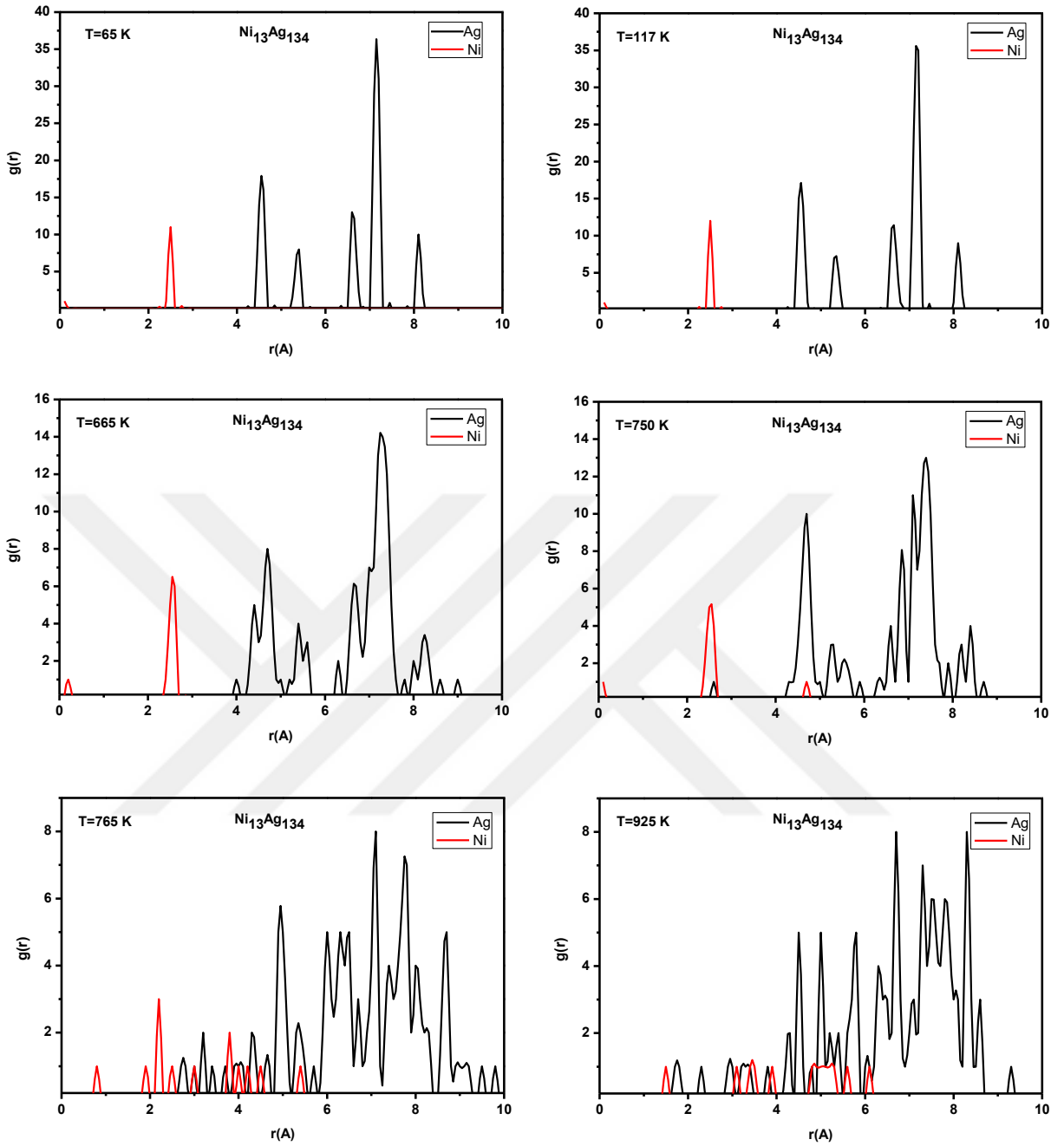
Şekil 4.3'de kalorik eğri üzerinde gösterilen farklı sıcaklıklardaki $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımına ait anlık yapıları gösterilmiştir. $T=65$ K ve $T=117$ K sıcaklıklarında nanoalaşımın yapısında herhangi bir değişiklik görülmemektedir. $T=665$ K sıcaklığında Nanoalaşımın iç kısmında bulunan 13 Ni atomu ikosahedral yapısını hala korumakla birlikte yüzeyde bulunan Ag atomlarında düzensizlik görülmektedir. $T=750$ K sıcaklığında Nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni atomlarının ikosahedral yapısında bozulma başlamıştır ve yüzeydeki Ag atomlarının hareketliliği de artmıştır. $T=765$ K sıcaklığında ise hem Ni hem de Ag atomlarındaki hareketlilikten dolayı düzenli yapı bozulmuştur. $T=765$ K $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımının erime sıcaklığıdır. Erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta $T=925$ K için alınan konfigürasyonda Nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni_{13} atom yığını Nanoalaşımın

yüzeyine doğru hareket etmiştir. Ni_{13} yığını yüzeye doğru hareket etmesine rağmen yüzeye çıkmamıştır ve Ag atomları tarafından tek tabaka halinde çevrenmiştir.



Şekil 4.3 $Ni_{13}Ag_{134}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.4'de $Ni_{13}Ag_{134}$ nanoalaşımının erime öncesi ve sonrasına ait kalorik eğride belirtilen sıcaklıklar için radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. Verilen sıcaklıklar için radyal dağılımları incelendiğinde erime işlemi boyunca yapının özelliklerinin nasıl değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.4 $\text{Ni}_{13}\text{Ag}_{134}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

T= 65K, T=117K ve T=665K sıcaklıkları için Ni atomlarının merkeze yakın oldukları ve Ag atomlarının yüzeye yakın oldukları görülmektedir. T=750 K sıcaklığında ise içerde bulunan Ni atomlarının yüzeye, bazı Ag atomlarının da merkeze doğru hareket ettiği görülmektedir. T=765 K ve T=935 K sıcaklıklarına ait radyal dağılımlar incelendiğinde Ni atomlarının yüzeye doğru daha fazla ilerlediği ve aynı şekilde yüzeye yakın olan Ag atomlarının da merkeze doğru

ilerledikleri görülmektedir. Fakat nanoalaşımın erimesinden sonra yapı incelendiğinde yüzeyde yine Ag atomlarının olduğu ve Ni atomlarının yüzeye çıkmadığı tespit edilmiştir.

Ni₁₃Ag₁₃₄ nanoalaşımının kalorik eğride verilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ikosahedral (ICO), FCC, BCC ve HCP atomlarının sayısı Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelgede sıcaklığa karşı tespit edilen kristal yapıya sahip atom sayılarında sıcaklık arttıkça değişimler olmaktadır. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte yapıda düzenli yapıya sahip atom kalmamaktadır.

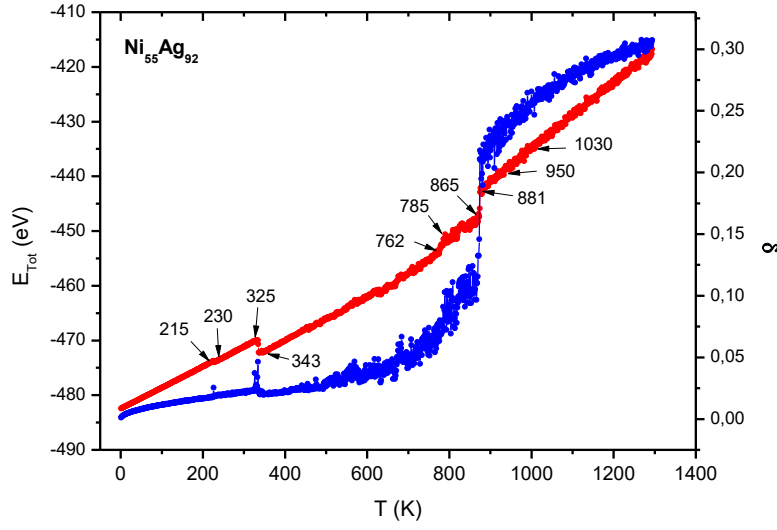
Çizelge 4.1 Ni₁₃Ag₁₃₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
65	1	0	0	54	92
117	1	0	0	54	92
665	1	1	3	43	99
750	1	0	0	53	93
765	5	2	8	20	112
925	2	0	13	17	115

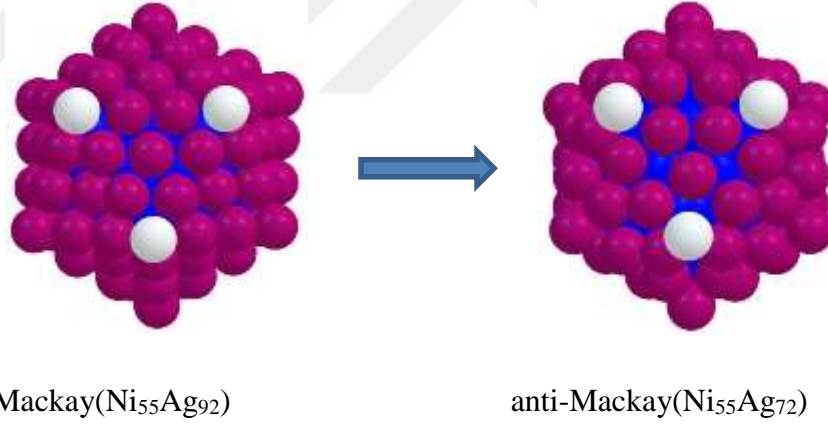
4.2.2 Ni₅₅Ag₉₂ Nanoalaşımı

İkosahedral çekirdek-kabuk yapısına sahip Ni₅₅Ag₉₂ nanoalaşımının global minimum yapısından başlanarak moleküler dinamik simülasyonu ile ısıtılarak eritilmesi sonucu elde edilen kalorik eğri ve Lindemann grafikleri Şekil 4.5’de verilmiştir.

Ni₅₅Ag₉₂ nanoalaşımının kalorik eğri grafiği incelendiğinde T=215 K ve T=343 K civarında eğrinin eğiminde bir değişiklik görülmektedir. T=215 K deki değişim yüzeyde bulunan Ag atomlarındaki hareketlilikten kaynaklanmaktadır. Bu durum Şekil 4,7’deki RMSD grafiğinde T=215 K sıcaklığında Ag atomlarındaki yer değiştirmelerdeki artıştan da gözlenmektedir. T=343 K’de Ag atomlarındaki yer değiştirmelerdeki artış daha belirgin olarak görülmektedir. Ni₅₅Ag₉₂ nanoalaşımı için T=343 K’deki yapısal değişiklik, dış kabukta (111) yüzeyinde bulunan Ag atomlarından 20 tanesinin bulunduğu kabuktan dışa doğru hareket etmelerinden kaynaklanmıştır. Geriye kalan Ag atomları ise Şekil 4.6’da görüldüğü gibi, bulunduğu kabukta Mackay yapıdan anti-Mackay yapıya dönüşerek kapalı bir kabuk oluşturmuştur. Beyaz atomlarla sınırlanan alan (111) yüzeyini göstermektedir



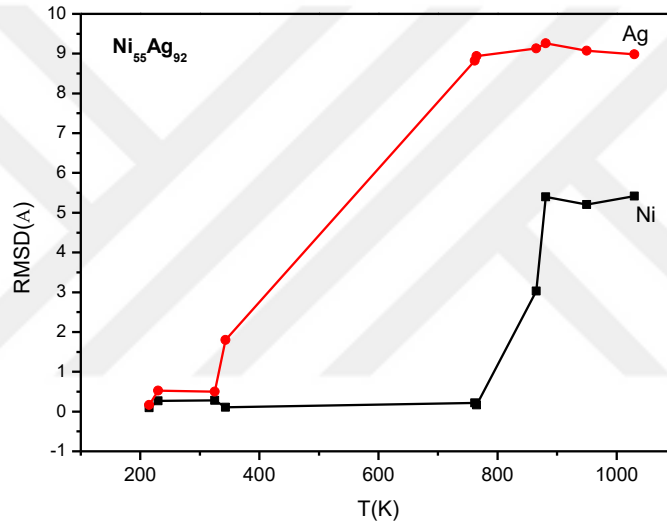
Şekil 4.5 Ni₅₅Ag₉₂ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği



Şekil 4.6 Ni₅₅Ag₉₂ nanoalaşımının erimesi esnasında T=343 K civarında yapının Mackay ikosahedralden anti-Mackay ikosahedrale dönüşmesi.

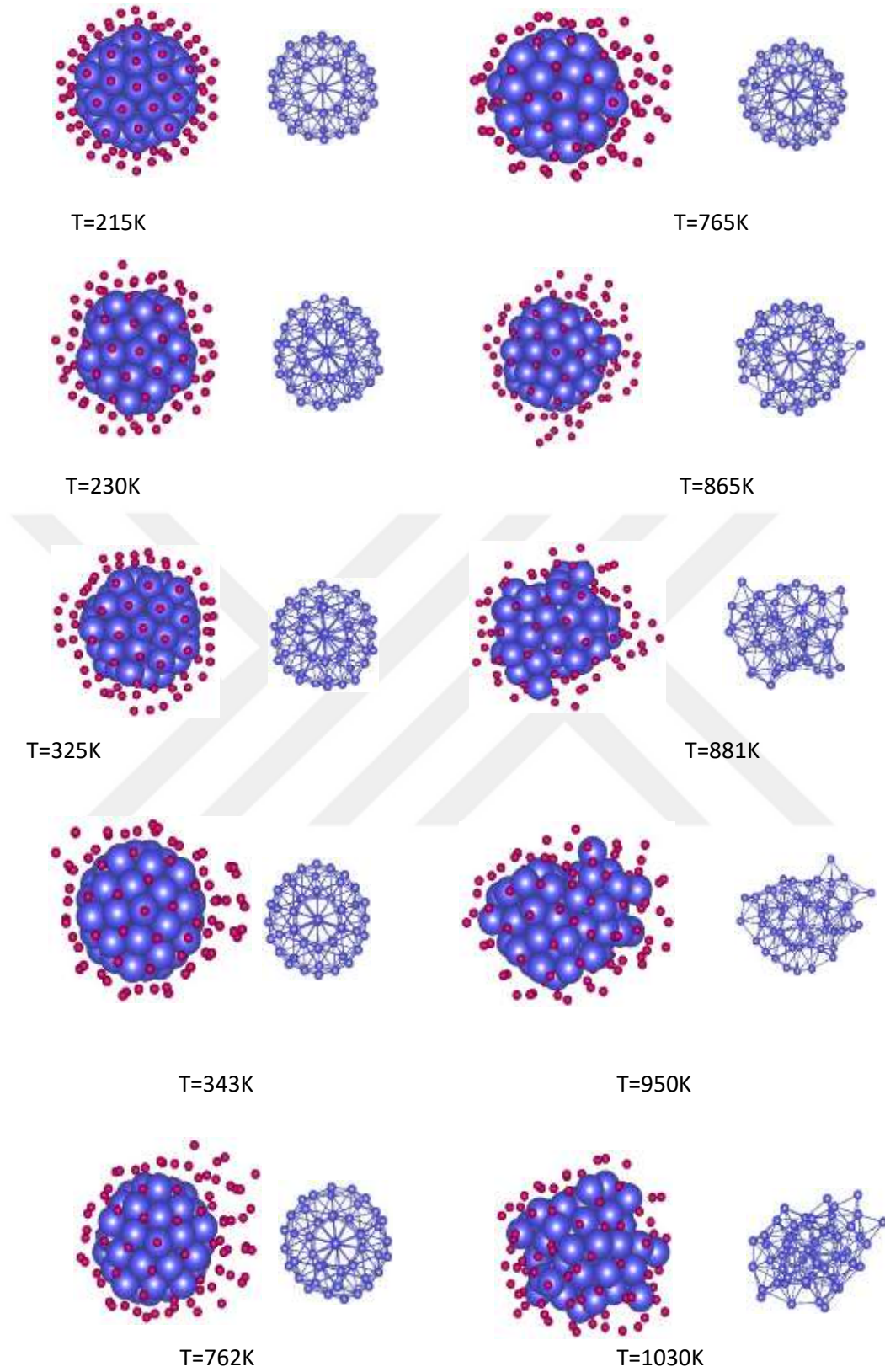
Ni₅₅Ag₉₂ nanoalaşımının eritilmesi sonucunda T=343 K civarında yapının Mackay ikosahedralden anti-Mackay ikosahedrale dönüşmesi esnasında içeride bulunan Ni₅₅ atom yığını Mackay ikosahedral yapısını korumuştur. Nanoalaşımdaki yapısal değişim sadece yüzeyde bulunan Ag atomlarında olmuştur. 20 tane Ag atomu yeniden oluşan anti-Mackay yapının üzerine düzensiz olarak dağılmıştır. Sıcaklığın artışıyla birlikte T=762 K civarında nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Ag atomlarındaki hareketlilik daha çok artmıştır. Şekil 4,7'deki RMSD grafiği incelendiğinde T=762 K sıcaklığında RMSD değerinde büyük artış

olmuştur. Bunun yanı sıra $T=762$ K sıcaklığına kadar nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni atomları ikosahedral yapısını korumuştur ve RMSD grafiğinde RMSD değerinde bir değişim olmamıştır. $T=762$ K sıcaklığından sonra kalorik eğride ve Lindemann indisinde bir artış olmuştur. Bu artış Ag yüzey atomlarının içerideki Ni atomlarına göre çok fazla hareketli olmasından kaynaklanmıştır ve bu durum yüzey erimesi olarak adlandırılmaktadır. $T=881$ K sıcaklığında kalorik ve Lindemann indisinde ani artış olmuştur. Bu sıcaklık Nanoalaşımın eridiği noktadır. $T=881$ K sıcaklığına karşılık gelen RMSD değerine baktığımızda merkezde bulunan Ni atomlarının da hareketlendiği gözlenmektedir. $T=1030$ K sıcaklığı ise Nanoalaşımın tamamen eridiği duruma karşılık gelmektedir ve $T=881$ K sıcaklığından sonra RMSD değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

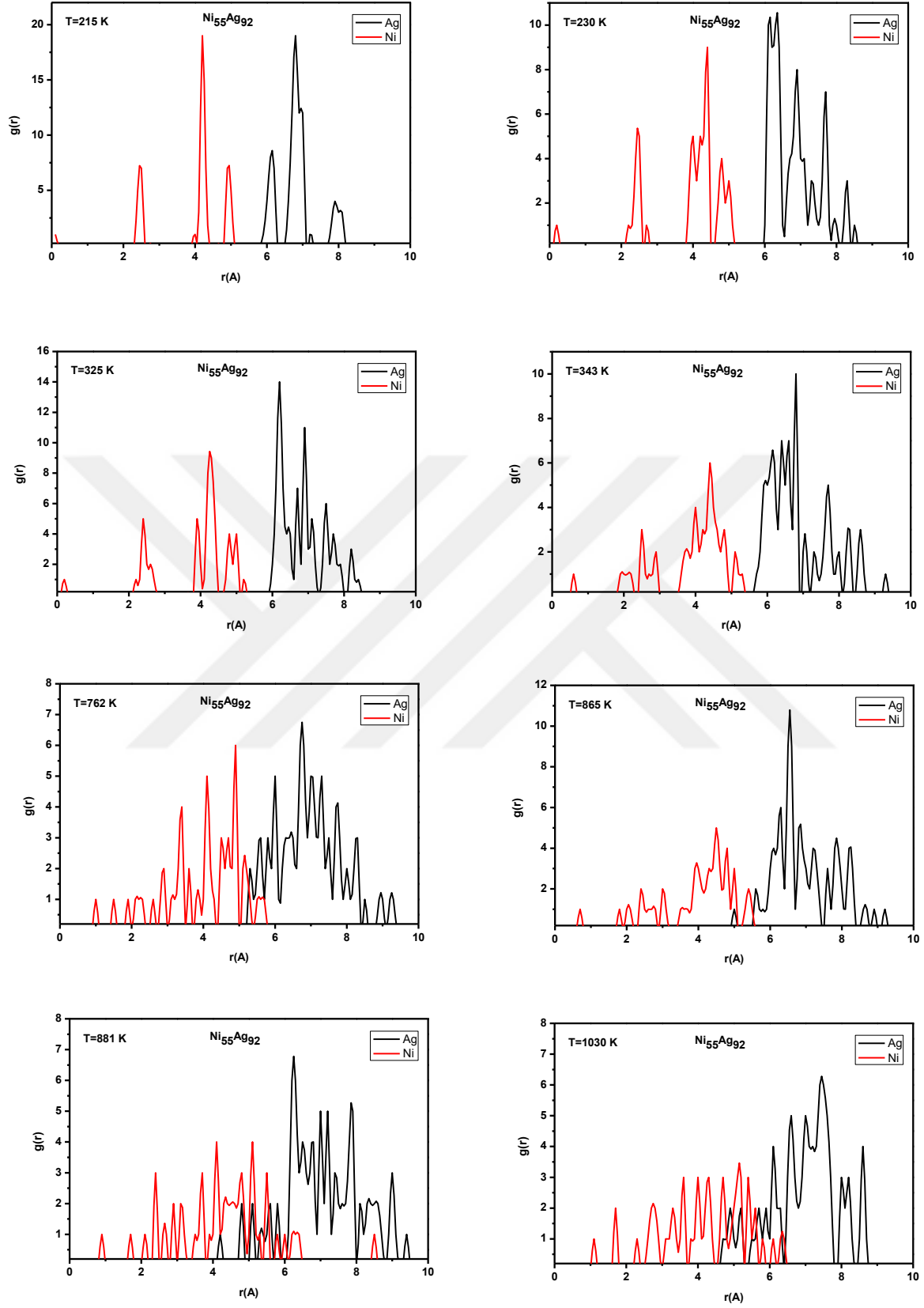


Şekil 4.7 $Ni_{55}Ag_{92}$ Nanoalaşımının RMSD grafiği.

Şekil 4,8’de $Ni_{55}Ag_{92}$ nanoalaşımının erime sürecinde farklı sıcaklıklara karşılık gelen yapıları görülmektedir. Bu yapılardan nanoalaşımın sıcaklık artışıyla birlikte içeride bulunan Ni atomlarının ve yüzeyde bulunan Ag atomlarının yapılarının nasıl değiştiği gözlenmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi $T=765$ K sıcaklığına kadar içeride bulunan Ni atomlarının ikosahedral yapısını korumuştur. Buna karşılık Ag atomları daha düşük sıcaklıklarda hareketlenerek yapısal değişikliğe uğramıştır. $T=865$ K sıcaklığına gelindiğinde Ni atomlarında da hareketlilik başlamıştır ve ikosahedral yapısında değişiklik olmaya başlamıştır. $T=881$ K sıcaklığında Ni atomlarının nispeten koruduğu ikosahedral yapı tamamen bozulmuştur ve nanoalaşım içerisinde düzensiz bir yapıya dönüşmüştür. Bu sıcaklıkta Ag atomlarında da hareketlilik artarak yapı daha da düzensizleşmiştir fakat Ag atomları nanoalaşımın yüzeyini kaplayacak şekilde dağılmıştır.



Şekil 4.8 $Ni_{55}Ag_{92}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.



Şekil 4.9 $\text{Ni}_{55}\text{Ag}_{92}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

Ni ve Ag atomlarının nanoalaşım içerisindeki dağılımını daha ayrıntılı görmek için kalorik eğride gösterilen bazı sıcaklıklar için RMSD değerleri Şekil 4.9’da verilmiştir. T=762 K sıcaklığından sonra Ni atomlarının nanoalaşımın yüzeyine doğru hareketlendiği görülmektedir.

Erimenin gerçekleşmesiyle birlikte Ni atomları yüzeye doğru Ag atomları da merkeze doğru daha fazla hareketlilik göstermiştir.

Çizelge 4.2 Ni₅₅Ag₉₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
215	1	0	0	54	92
230	1	11	9	32	94
325	2	5	5	40	95
343	13	0	0	47	87
762	13	0	5	47	82
765	13	0	3	49	82
785	9	7	12	32	87
865	10	2	5	38	92
881	11	4	14	19	99
950	9	3	16	21	98
1030	7	3	19	22	96

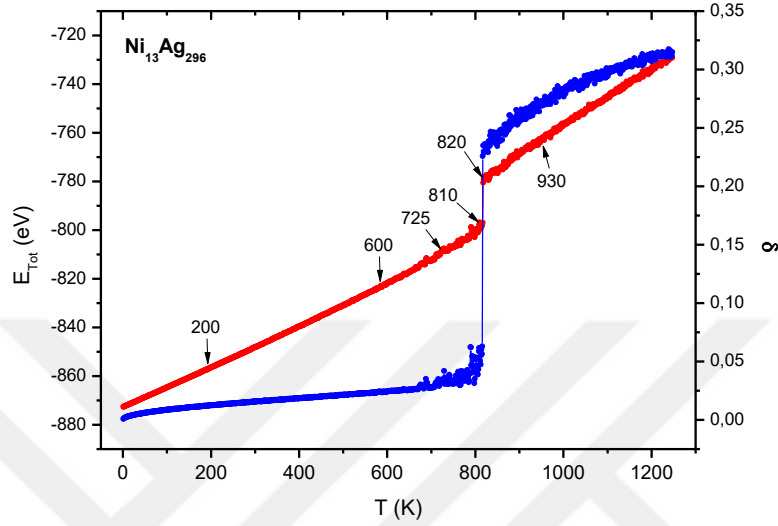
Ni₅₅Ag₉₂ nanoalaşımının kalorik eğride verilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ikosahedral (ICO), FCC, BCC ve HCP atomlarının sayısı Çizelge 4.2’de verilmiştir. Çizelgede sıcaklığa karşı tespit edilen kristal yapıya sahip atom sayılarında sıcaklık arttıkça değişimler olmaktadır. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte ikosahedral ve BCC yapısına sahip atomların sayısında artış FCC ve HCP yapısına sahip atomların sayısında azalma olmuştur. Bunun yanı sıra kristal yapısı tanımlamayan atomların sayısında da artış olmuştur.

4.3 Ni_nAg_m (n+m=309) ÇEKİRDEK-KABUK NANOALAŞIMLARININ ERİME DİNAMIĞI

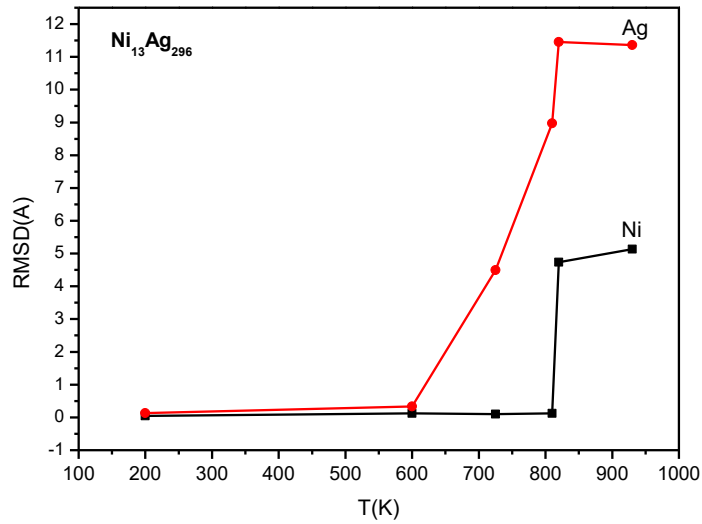
4.3.1 Ni₅₅Ag₂₉₆ Nanoalaşımı

Ni₁₃Ag₂₉₆ nanoalaşımının global minimum yapısından başlanarak eritilmesi sonucu 1 K’lık artışlarla sıcaklığa karşı enerji ve Lindemann indisleri grafikleri Şekil 4.10’da verilmiştir. Ni₁₃Ag₂₉₆ nanoalaşımı için kalorik eğri ve Lindeman grafikleri incelendiğinde T=820 K

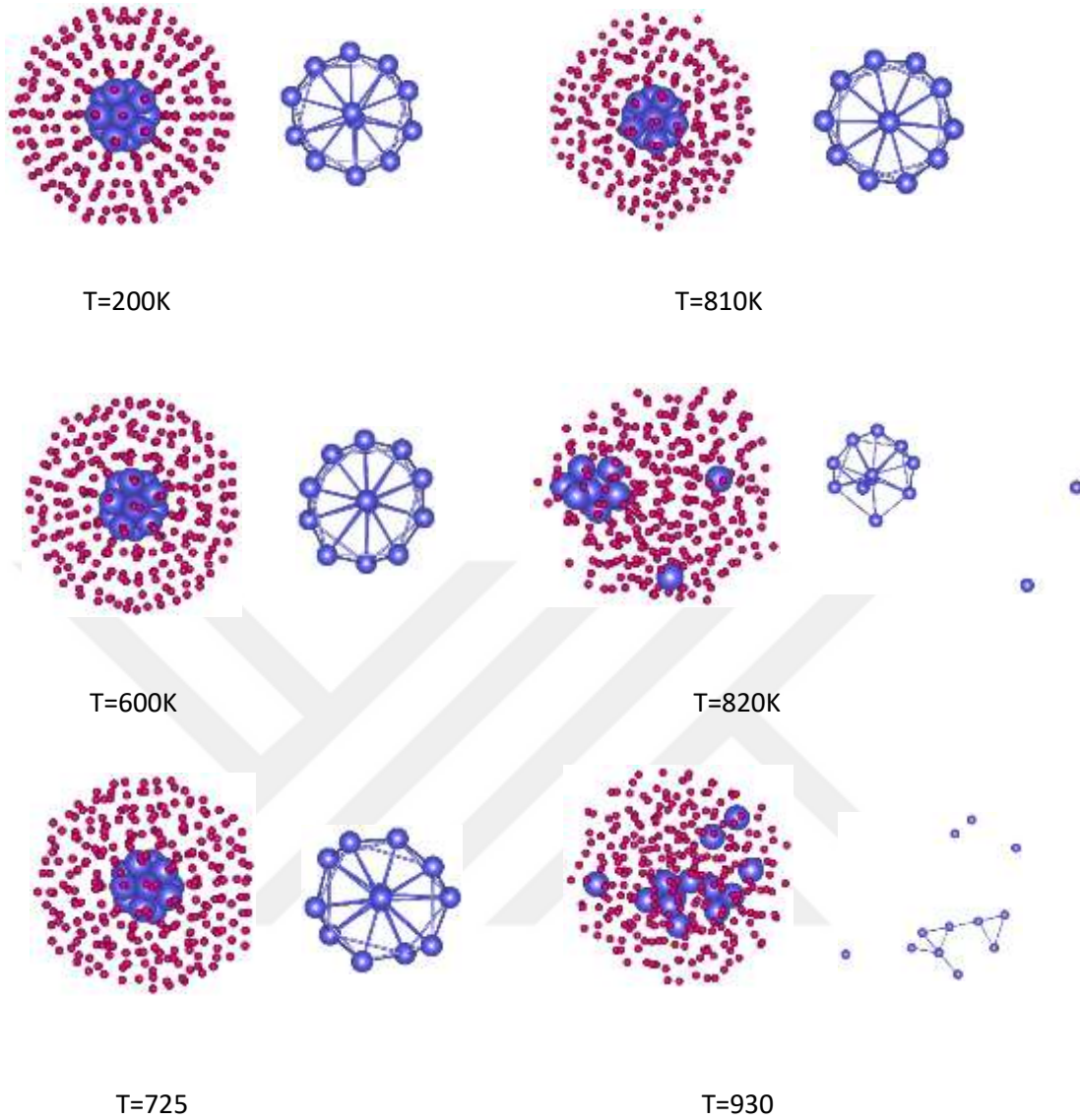
sıcaklığında eğrilerde ani sıçramalar olduğu görülmüştür. T=810 K sıcaklığına kadar kalorik eğrinin eğiminde herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu sıcaklıkta Lindemann eğrisi ile birlikte görülen ani değişim nanoalaşımın eridiği sıcaklığa karşı gelmektedir.



Şekil 4.10 Ni₁₃Ag₂₉₆ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği



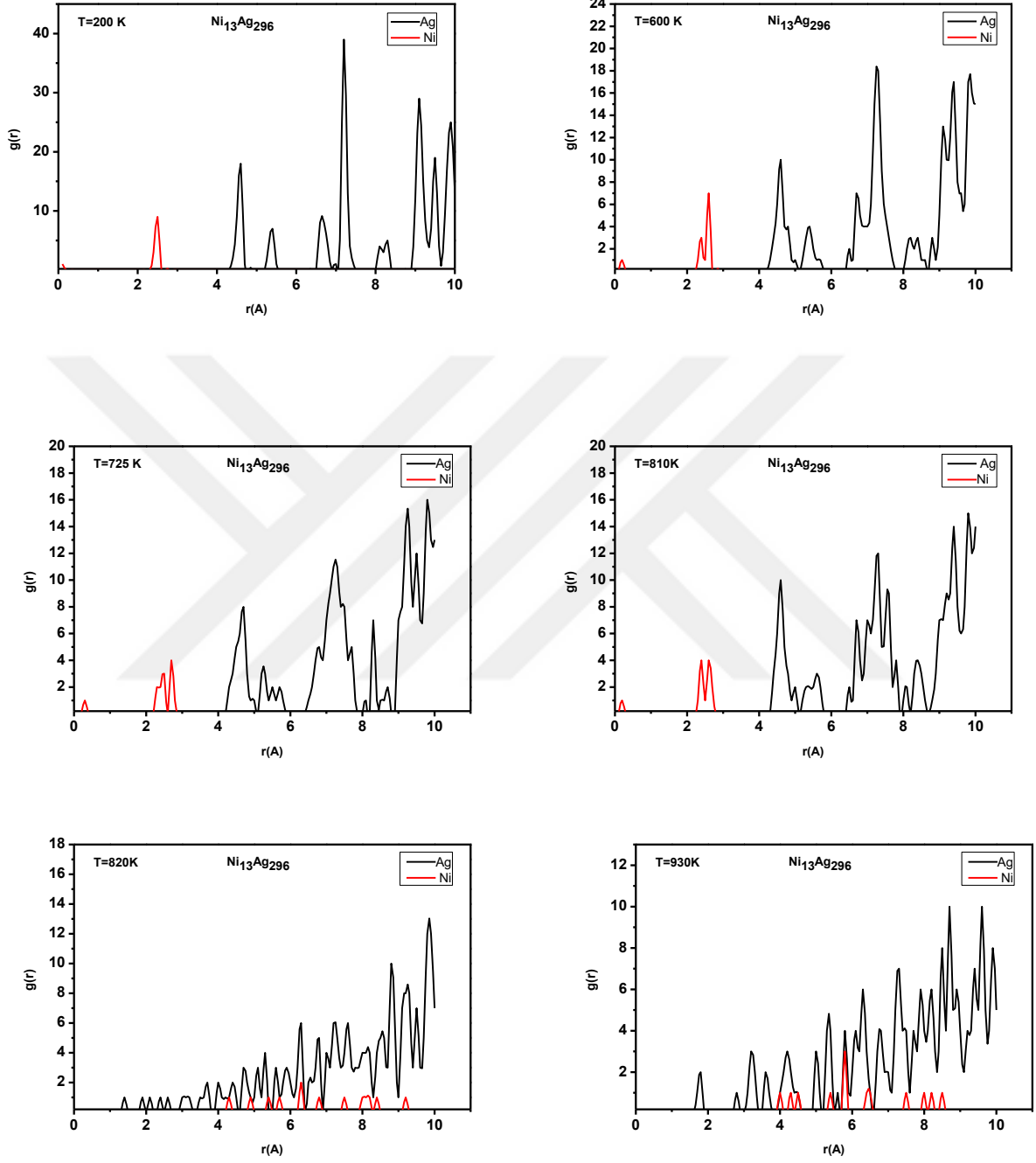
Şekil 4.11 Ni₁₃Ag₂₉₆ Nanoalaşımının RMSD grafiği



Şekil 4.12 $Ni_{13}Ag_{296}$ Nanoalashımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Erime sıcaklığından önce de Lindemann grafiğinde hareketlilik gözlenmiştir bu da erime önce yüzeydeki Ag atomlardan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.11’de $Ni_{13}Ag_{296}$ nanoalashımının kalorik eğride belirtilen sıcaklıklara karşı gelen yapıların RMSD grafiği verilmiştir. RMSD grafikleri incelendiğinde Ni atomlarının $T=810$ K sıcaklığına kadar eğrinin eğiminde bir değişiklik olmamıştır. Ancak yüzeyde bulunan Ag atomları $T=725$ K sıcaklığında yer değiştirmelerinde artışlar başlamıştır. Sıcaklığın artışıyla birlikte Ag atomlarındaki hareketlilik artmıştır. $Ni_{13}Ag_{296}$ nanoalashımının erimesinin gerçekleştiği $T=820$ K sıcaklığında, her iki atomun hareketliliğinde de artışlar olmuştur. Erime sıcaklığından sonra Ni ve Ag atomlarının

hareketliliği kararlı duruma geçmiştir yani sıcaklık artışıyla RMSD değerlerinde önemli artışlar olmamıştır.



Şekil 4.13 $Ni_{13}Ag_{296}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

Şekil 4.12’de kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen yapılar verilmiştir. Artan sıcaklıklarla birlikte $Ni_{13}Ag_{296}$ nanoalaşımını oluşturan Ni ve Ag atomlarının yerleşimlerinin nasıl değiştiği görülmektedir. $T=819$ K sıcaklığına kadar nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni_{13} ikosahedral yapısı değişmemekte fakat dış katmanlarda bulunan Ag atomlarında hareketlilikler gözlenmektedir. Nanoalaşımın $T=820$ K’de erimesiyle birlikte merkezde bulunan Ni atomlarının ikosahedral yapısı bozulmuştur ve neredyse toplu olarak yüzeye doğru hareket etmiştir ve Ag atomlarındaki düzensizlik de artmıştır. $T=930$ K sıcaklığında ise nanoalaşım tamamen erimiş durumdadır ve Ni atomları rastgele dağılmıştır. Nanoalaşımın tamamen erimesine rağmen Ni atomları yüzeyde değildir ve yüzeydeki atomların tamamı Ag atomlarıdır.

Çizelge 4.3 $Ni_{13}Ag_{296}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
200	1	20	0	126	162
600	1	26	2	115	165
725	1	19	10	110	169
810	1	20	15	101	172
820	9	11	47	46	196
930	1	7	23	50	228

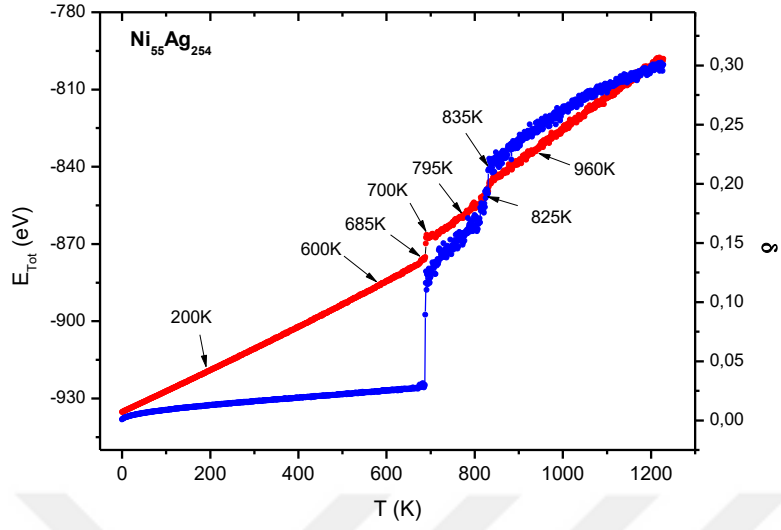
Şekil 4.13’de ise $Ni_{13}Ag_{296}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. $T=810$ K sıcaklığına kadar Ni ve Ag atomlarının radyal dağılımları Ni için nanoalaşımın merkezine yakın Ag için ise dış kabuklarda olduğu görülmektedir. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte $T=820$ K’de Ni ve Ag atomlarının radyal dağılım fonksiyonları birbirine girmiştir. Ag atomları merkeze doğru hareket etmişler ve Ni atomları da yüzeye doğru hareket etmişlerdir. Şekil 4.13’deki grafikler incelendiğinde nanoalaşımın en dışında her zaman Ag atomlarının olduğu görülmektedir. $T=820$ K ve $T=930$ K sıcaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonlarında Ag atomlarının merkeze daha yakın olmasının nedeni Ni atomlarının merkezden uzaklaşıp yüzeye doğru hareket etmesi ve radyal dağılım fonksiyonu elde edilirken kütle merkezi hesabında bütün atomların hesaba katılmasıdır.

Çizelge 4.3’de ise $Ni_{13}Ag_{296}$ nanoalaşımının ortak komşu analizi sonucu elde edilen ikosahedral, FCC, BCC, HCP ve diğer yapıları farklı sıcaklıklar için verilmiştir. Nanoalaşım katı durumda FCC ve HCP yapısına sahip atomların sayısı fazla iken erime gerçekleştikten sonra bu yapılara sahip atomların sayısının azaldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra yapısı tanımlanamayan atomların sayısında ve BCC’de artış olmuştur.

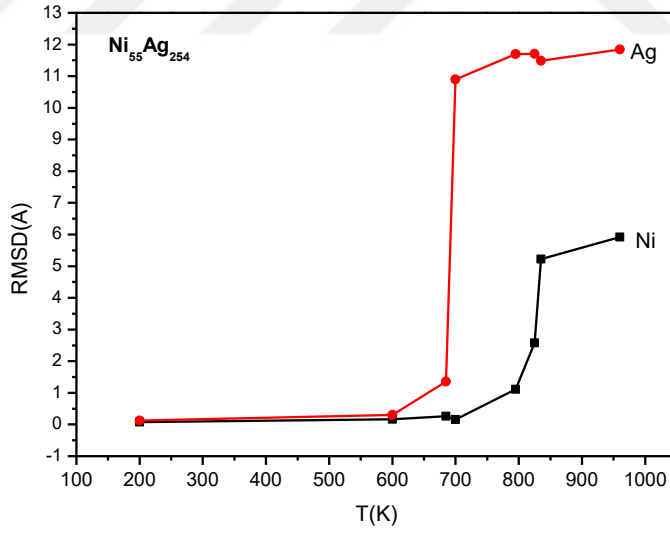
4.3.2 $Ni_{55}Ag_{254}$ Nanoalaşımı

$Ni_{55}Ag_{254}$ nanoalaşımı, merkezinde Ni_{55} atom yığını ve yüzeyinde iki katman Ag atomundan oluşan ikosahedral yapıdır. Bu yapının moleküler dinamik simülasyonu sonucu elde edilen kalorik eğri ve Lindemann indisi Şekil 4.14’de verilmiştir. Kalorik eğri ve Lindemann grafiği incelendiğinde eğrilerin iki yerinde eğrinin değerinde artışlar olmuştur. Şekil 4.15’de gösterilen RMSD grafikleri incelendiğinde kalorik eğride belirtilen sıcaklıklar için yapılan RMSD analizi sonucunda $T=700$ K sıcaklığında yüzeyde bulunan Ag atomlarında oldukça fazla bir hareketlenme olduğu görülmektedir. $T=700$ K sıcaklığına kadar Ni atomlarında ise herhangi bir hareketlenme söz konusu değildir. $T=795$ K sıcaklığında Ag atomlarındaki RMSD değeri biraz daha artmıştır ve Ni atomlarında da hareketlenme başlamıştır. $T=825$ K sıcaklığında kalorik eğride ve Lindeman indisinde ikinci artış görülmektedir. Bu sıcaklıkta merkezde bulunan Ni atomlarının ikosahedral yapısında parçalanmalar olmakta ve yüzey atomlarının hareketliliği devam etmektedir.

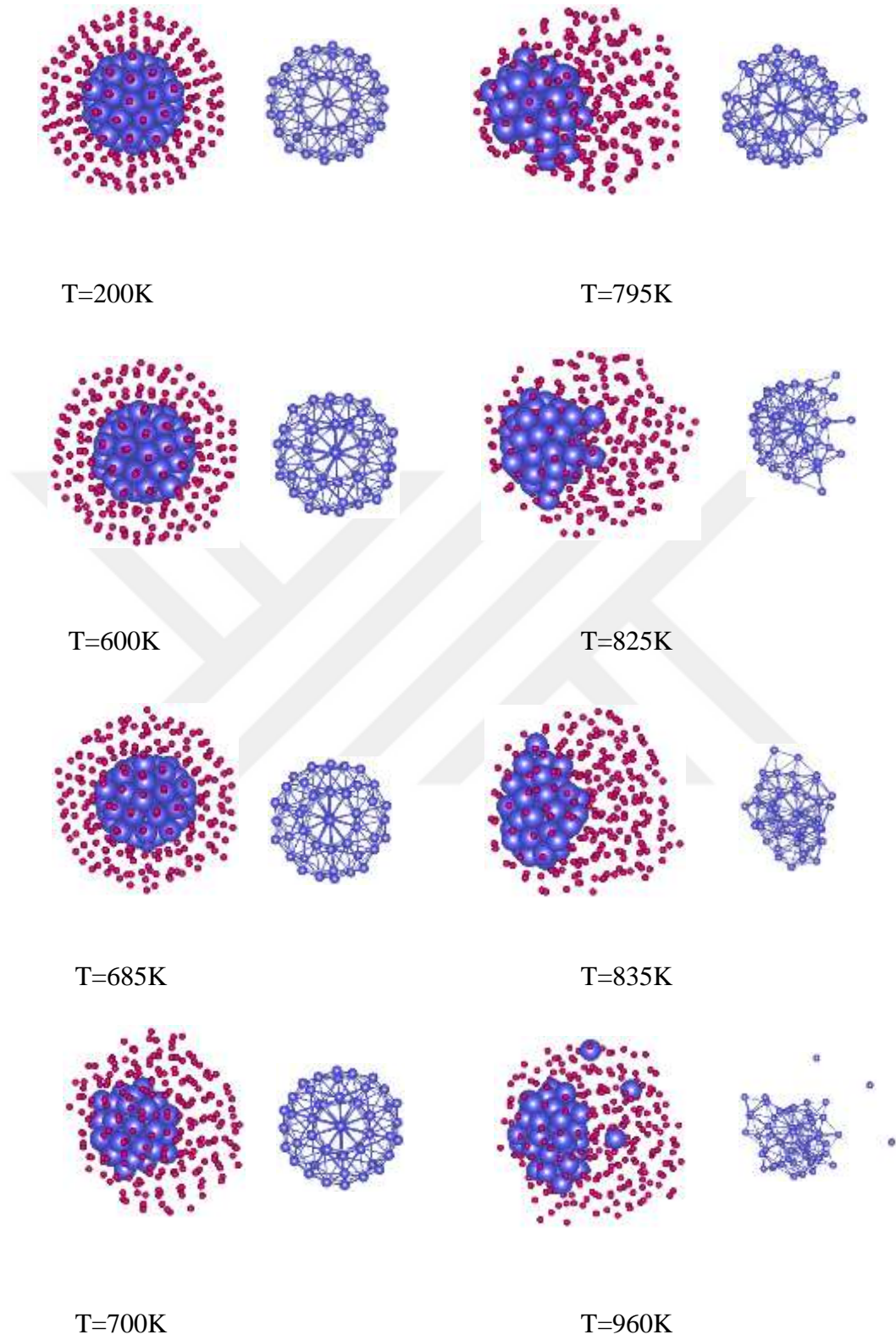
Şekil 4.16’da kalorik eğride belirtilen sıcaklıklar için anlık koordinatlar alınarak çizilen yapılar görülmektedir. Kalorik eğrideki ilk artışa kadar Ni atomlarının nanoalaşımın merkezinde kaldığı ve $T=700$ K sıcaklığında Ni atomlarının kendi içinde yapısını korumasına karşılık toplu olarak nanoalaşımın yüzeyine yakın bir konuma hareket ettiği görülmektedir. Bu durum Ag atomlarının fazla hareketli olmasıyla kendi aralarında topaklanarak Ni atomlarından ayrışma eğiliminde olmasıyla da açıklanabilir. $T=700$ K sıcaklığında Ag atomlarının oldukça hareketli olduğu RMSD grafiğinden de görülmektedir. Kalorik eğrideki ilk artıştan sonra Ni atomlarının yapısında da bozulmalar başlamıştır. Bütünüyle erimenin gerçekleştiği $T=835$ K sıcaklığında ise Ni ve Ag atomlarının kendi aralarındaki korelasyon kalmamıştır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte Ni atomlarının bazıları Ni yığından koparak nanoalaşımın içerisine dağılmıştır. Fakat daha önceki nanoalaşımlarda olduğu gibi Ni atomları yüzeye kadar çıkmamıştır ve nanoalaşım Ag atomlarıyla çevrelenmiştir.



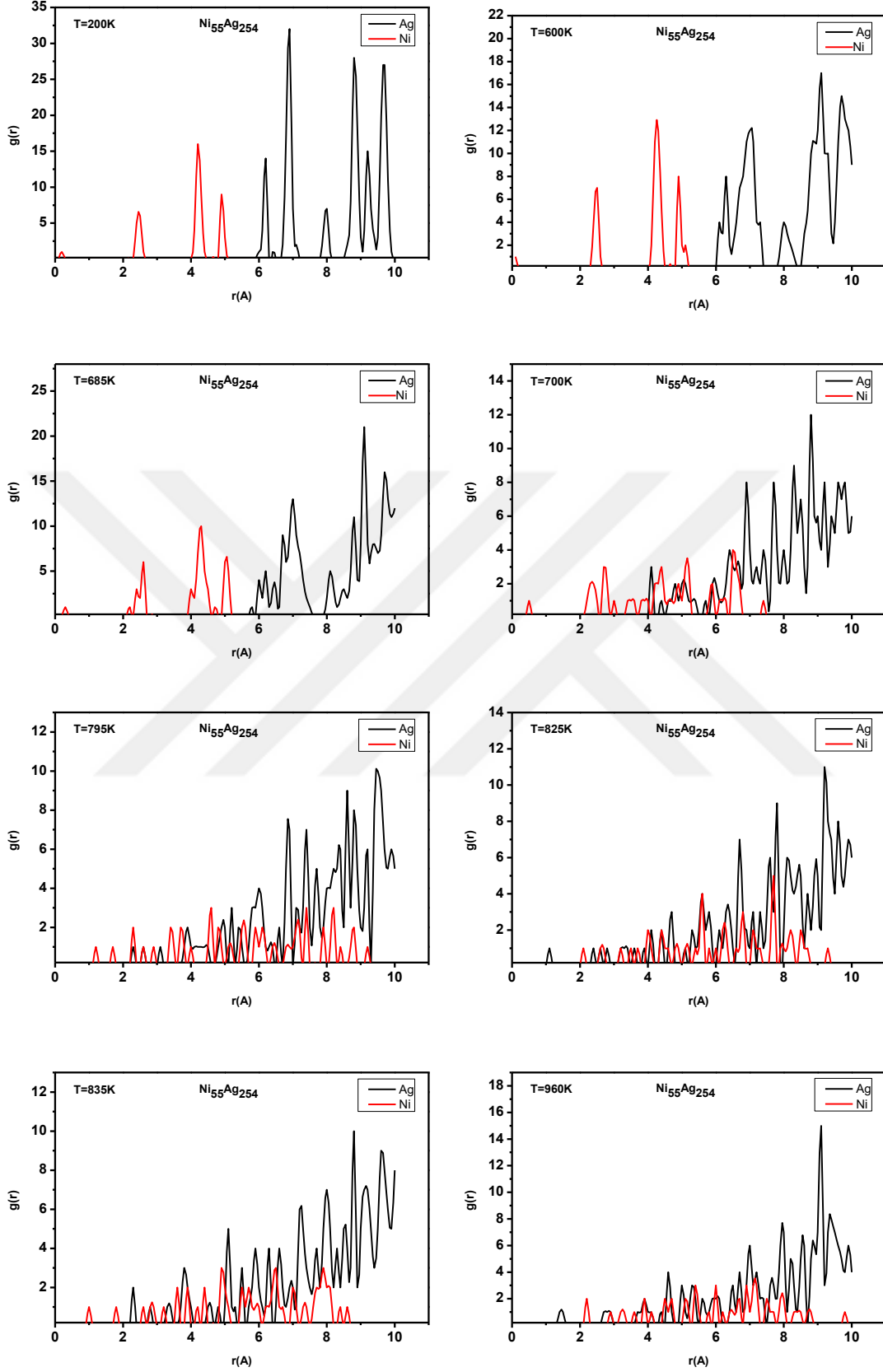
Şekil 4.14 Ni₅₅Ag₂₅₄ Nanoalışımının kalorik ve Lindemann grafiği



Şekil 4.15 Ni₅₅Ag₂₅₄ Nanoalışımının RMSD grafiği.



Şekil 4.16 $Ni_{55}Ag_{254}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.



Şekil 4.17 $Ni_{55}Ag_{254}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

$Ni_{55}Ag_{254}$ nanoalaşımının erime davranışının analiz edilmesinde kullanılan radyal dağılım fonksiyonu grafikleri ise Şekil 4.17’de verilmiştir. Kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen bu grafikler incelendiğinde, $T=700$ kK sıcaklığı ile birlikte Ni atomlarının merkezden uzaklaştığı, Ag atomlarının ise merkeze doğru da hareket ettiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte Ni ve Ag atomlarının içi içe geçtiği gözlenmekte ise de bu durum Ni ve Ag atomlarının ayrışma sıradan, Ni atomlarının toplu olarak yüzeye doğru hareket etmesinden kaynaklanmaktadır.

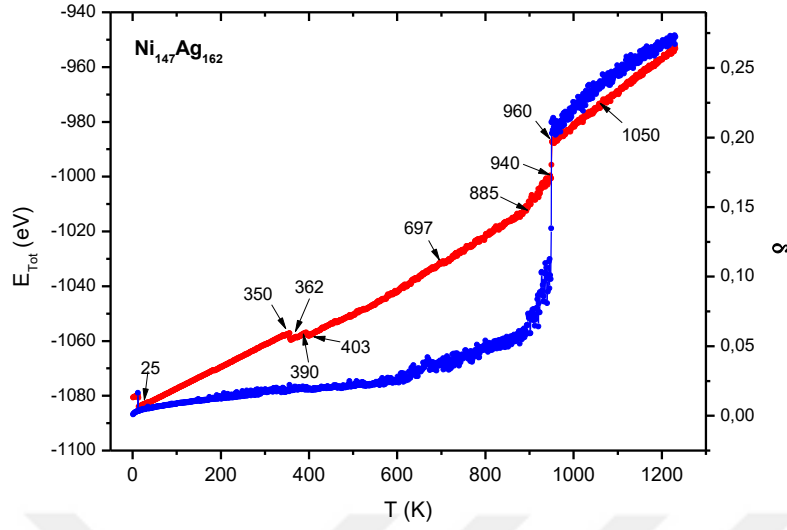
Çizelge 4.4 $Ni_{55}Ag_{254}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
200	1	20	0	126	162
600	1	19	3	116	170
685	1	19	8	109	172
700	15	0	15	98	181
795	11	8	30	69	191
825	15	3	41	42	208
835	15	4	42	46	202
960	12	7	28	48	214

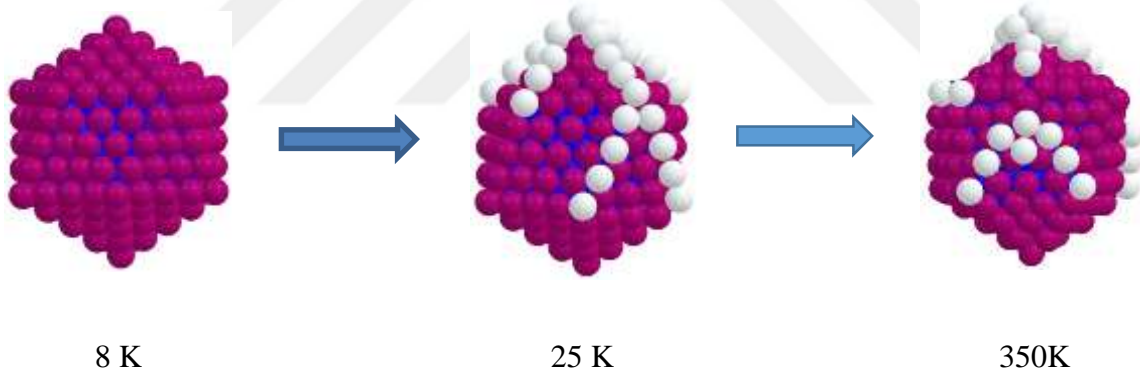
Çizelge 4.4 incelendiğinde, başlangıçta görülmeyen BCC yapının ve ikosahedral yapının sıcaklık artışıyla arttığı ve başlangıçta görülen FCC ve HCP yapılara sahip atomların sayısının azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan önceki nanoalaşımlarda olduğu gibi yapıları tanımlanamayan atomların sayısında artış olmuştur.

4.3.3. $Ni_{147}Ag_{162}$ Nanoalaşımı

$Ni_{147}Ag_{162}$ nanoalaşımı merkezde Ni_{147} ikosahedral yapının bulunduğu ve yüzeyinde tek katmanlı Ag atomunun bulunduğu ikosahedral bir yapıdır. $Ni_{147}Ag_{162}$ nanoalaşımının moleküler dinamik simülasyonu sonucu elde edilen veriler kullanılarak çizilen kalorik eğri ve Lindemann grafikleri Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



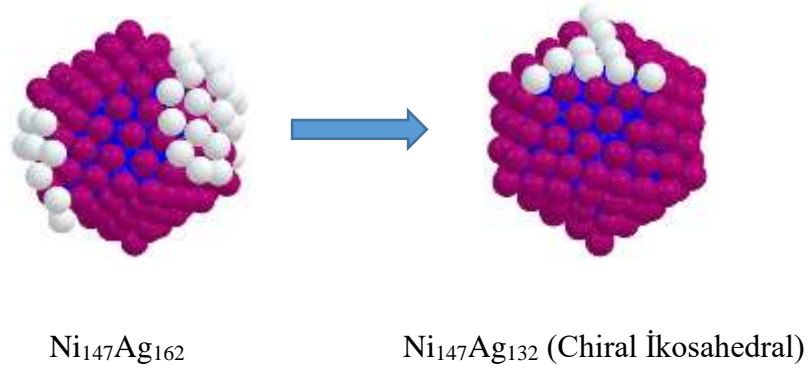
Şekil 4.18 Ni₁₄₇Ag₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.



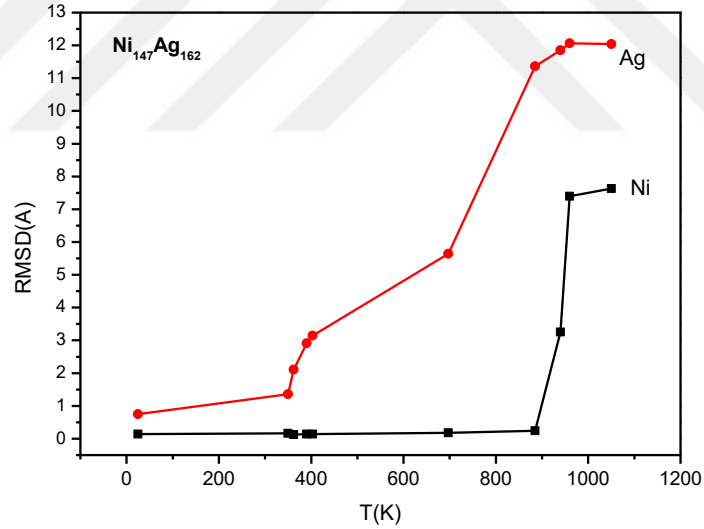
Şekil 4.19 Ni₁₄₇Ag₁₆₂ nanoalaşımının ısıtılması sırasında belirli sıcaklıklardaki katı-katı yapısal değişiklikleri.

Ni₁₄₇Ag₁₆₂ nanoalaşımı için kalorik eğri incelendiğinde eğrinin eğiminde çeşitli sıcaklıklarda değişimler görülmektedir. İlk değişim nanoalaşımın ısıtılmaya başlamasından hemen sonra gerçekleşmiştir, yaklaşık 25 K civarında nanoalaşımın yapısında önemli değişimler olmuştur. Başlangıçta Mackay ikosahedral olan yapı dış kabuktaki bazı kenar ve köşe atomlarının bulunduğu kabuktan dışa itilmesiyle yeni bir yapı oluşmuştur (Şekil 4.19). Sıcaklığın artmasıyla birlikte yaklaşık 350 K'den sonra kalorik egride tekrar bir değişim olmuştur. 25 K civarında yapısal değişikliğe uğrayan nanoalaşımında dış itilen 30 Ag atomu nanoalaşımın yüzeyinde adacıklar oluşturacak şekilde kümeleşmişlerdir. Geriye kalan 132 Ag atomu yeniden

düzenlenerek nanoalaşımın içinde bulunan 147 Ni atomu üzerine Chiral ikosahedral bir yapı oluşturmuştur (Şekil 4.20).

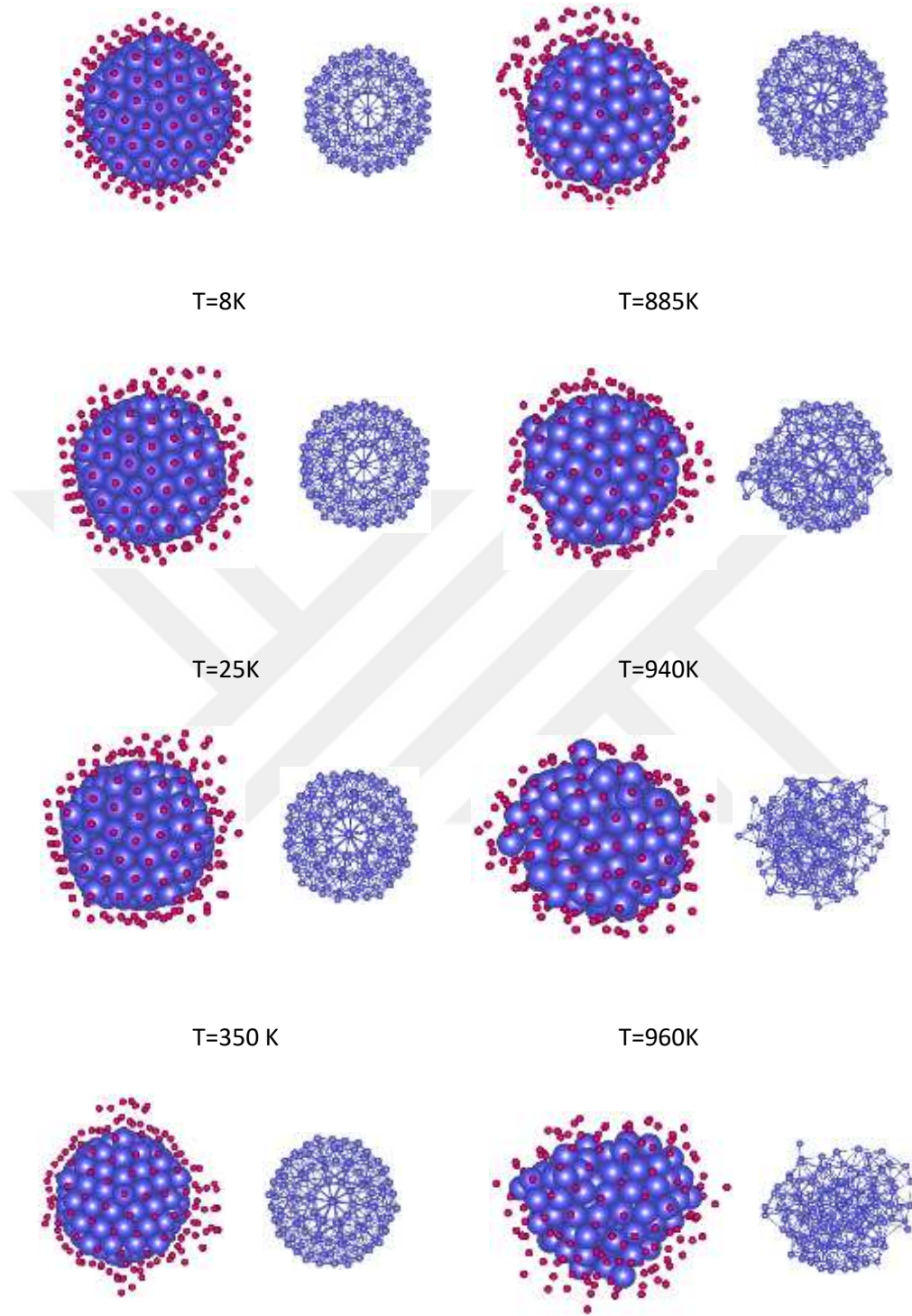


Şekil 4.20 $Ni_{147}Ag_{162}$ nanoalaşımının ısıtılması sonucunda $T=350$ K civarında yapısal değişiklik sonucu nanoalaşımın ikosahedral yapıdan chiral ikosahedrale dönüşmesi.

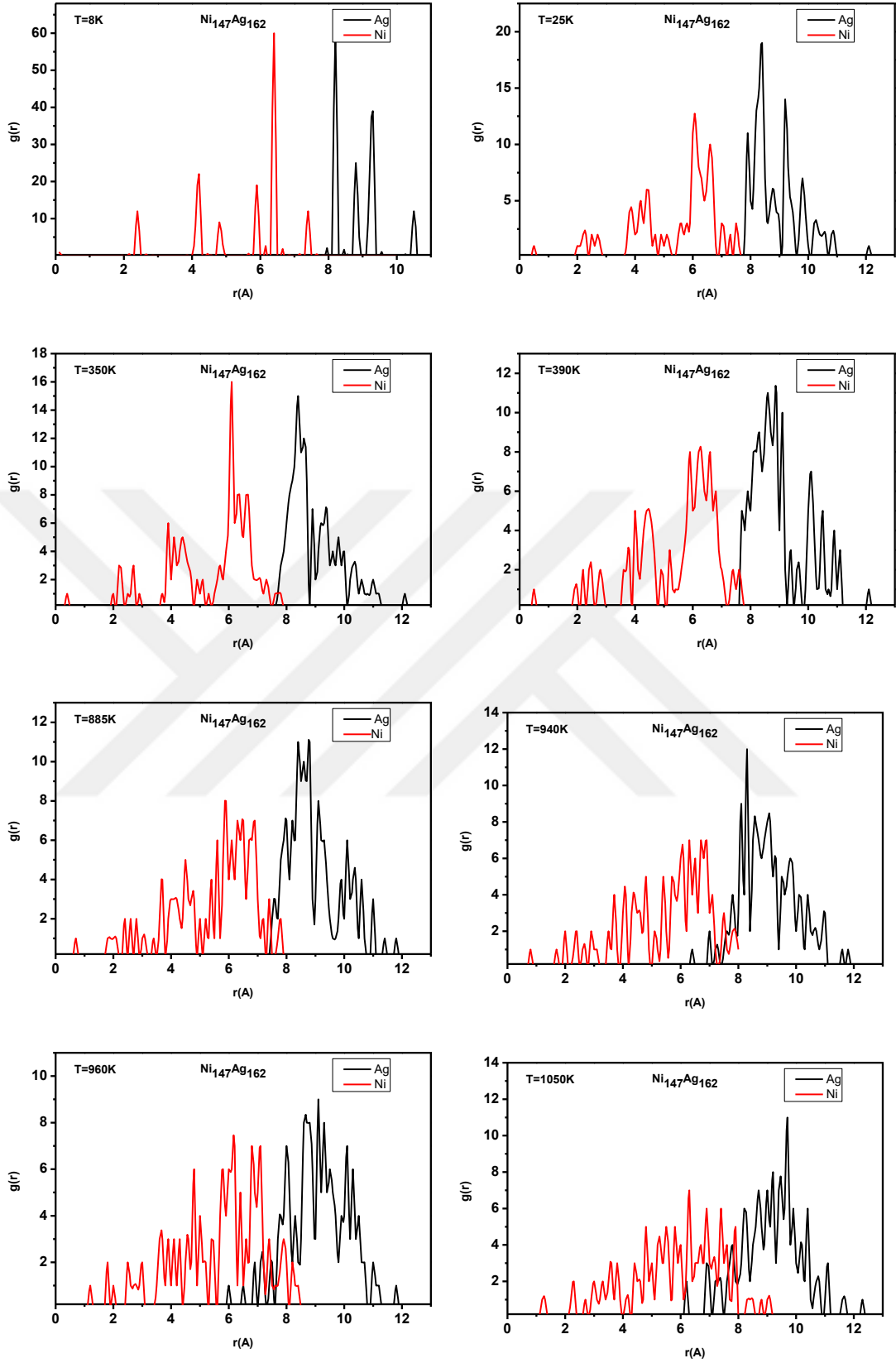


Şekil 4.21 $Ni_{147}Ag_{162}$ Nanoalaşımının RMSD grafiği

Kalorik eğride $T=25$ K ve $T=350$ K civarındaki değişimler katı-katı dönüşümlerine karşılık geldiğinde aynı sıcaklıklarda Lindemann eğrisinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Kalorik eğri ve Lindemann indisinin birlikte artış gösterdiği $T=960$ K sıcaklığında nanoalaşım erimiştir.



Şekil 4.22 $\text{Ni}_{147}\text{Ag}_{162}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.



Şekil 4.23 $\text{Ni}_{147}\text{Ag}_{162}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

Şekil 4.21’de Ni₁₄₇Ag₁₆₂ nanoalaşımının RMSD grafikleri verilmiştir. Nanoalaşımın ısıtılması sürecinde farklı sıcaklıklarda Ni ve Ag atomları için ayrı ayrı hesaplanan RMSD değerleri incelendiğinde Ni atomlarının yaklaşık T=900 K sıcaklığına kadar RMSD değerinde bir artış gözlenmemiştir. Buna karşın T=350 K civarında nanoalaşımın yüzeyindeki Ag atomlarında meydana gelen yapısal değişikliklerden dolayı Ag atomlarının RMSD değerlerinde artışlar olmuştur. RMSD değerindeki bu artışlar Ag atomlarının bir kısmının nanoalaşımın dışına doğru itilmesi ve sonrasında dışa itilen atomların kendi aralarında kümeleşmesi sonucunda olmuştur. Nanoalaşımın sıcaklığının artırılmasıyla nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Ag atomlarındaki hareketlilik artmakta ve T=960 K civarında maksimum değerine ulaşmıştır.

Çizelge 4.5 Ni₁₄₇Ag₁₆₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
8	1	20	0	126	162
25	4	14	6	131	154
350	4	13	2	132	158
362	9	2	14	140	144
390	7	4	22	132	144
403	10	2	22	124	151
697	4	4	27	120	154
885	3	6	24	121	155
940	6	13	21	104	165
960	22	6	40	51	190
1050	9	8	45	44	203

Şekil 4.22’de Ni₁₄₇Ag₁₆₂ nanoalaşımının erime sürecinde kalorik eğride gösterilen belirli sıcaklıklar için anlık yapıları gösterilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak nanoalaşımındaki değişikliği gözleyebildiğimiz bu yapılarda T=885 K sıcaklığına kadar nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni atomlarının ikosahedral yapısında bozulma olmadığı dikkat çekmektedir. Buna karşın nanoalaşımın yüzeyinde tek katman olarak bulunan Ag atomlarında nanoalaşımın ısıtılmaya başlanmasıyla birlikte hareketlilikler olduğu ve sıcaklık artışıyla bu hareketliliğin arttığı görülmektedir. T=940 K sıcaklığında nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni atomlarında da hareketlilik başlamakta ve ikosahedral simetride bozulmalar olmaktadır. T=960 K sıcaklığında ise Ni ve Ag atomlarının hareketliliği artmakta ve atomlar arasında korelasyon kalmamaktadır. Sıcaklık artışıyla birlikte Ni ve Ag atomlarındaki hareketlilik çok fazla olmasına rağmen

Ni atomlarının yüzeye çıkamadığı ve nanoalaşımın erimiş haldeyken bile Ag atomlarının yüzeyde olduğu görülmektedir.

Ni₁₄₇Ag₁₆₂ nanoalaşımının kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları Şekil 4.23’de verilmiştir. Ni ve Ag atomlarının nanoalaşım içerisindeki radyal dağılımları incelendiğinde T=885 K sıcaklığına kadar birbirleri içerisine geçmediği görülmektedir. T=940 K sıcaklığında bazı Ni atomlarının dışa doğru bazı Ag atomlarının da içe doğru hareket ettiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte Ni atomları yüzeye doğru Ag atomları ise merkeze doğru hareketlenmiştir.

Ni₁₄₇Ag₁₆₂ nanoalaşımının kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen yapı analizleri sonucunda Çizelge 4.5’deki veriler elde edilmiştir. Nanoalaşımın erime sürecinde başlangıçtaki global minimum yapısına göre ikosahedral ve BCC yapısına sahip atomların sayısında artış, FCC ve HCP yapısına sahip atomların sayısında azalma görülmüştür. Bunun yanı sıra yapısı tanımlanamayan atomların sayısında ise artış olmuştur.

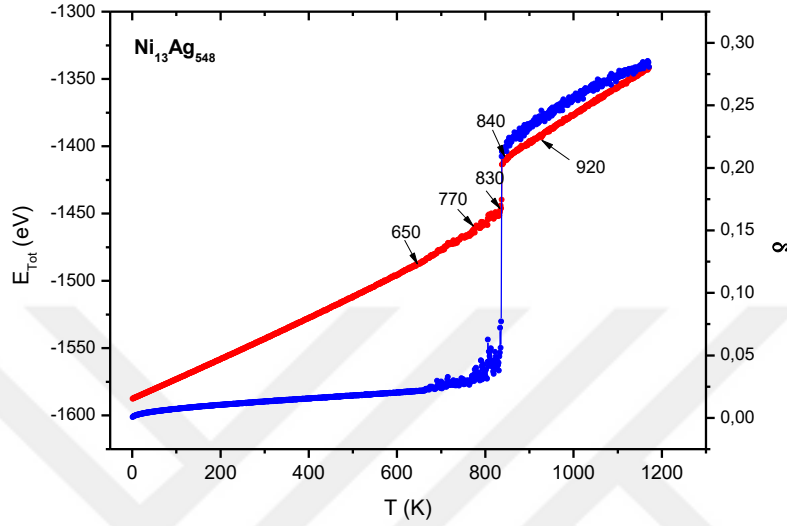
4.4 Ni_nAg_m (n+m=561) ÇEKİRDEK-KABUK NANOALAŞIMLARININ ERİME DİNAMIĞI

4.4.1 Ni₁₃Ag₅₄₈ Nanoalaşımı

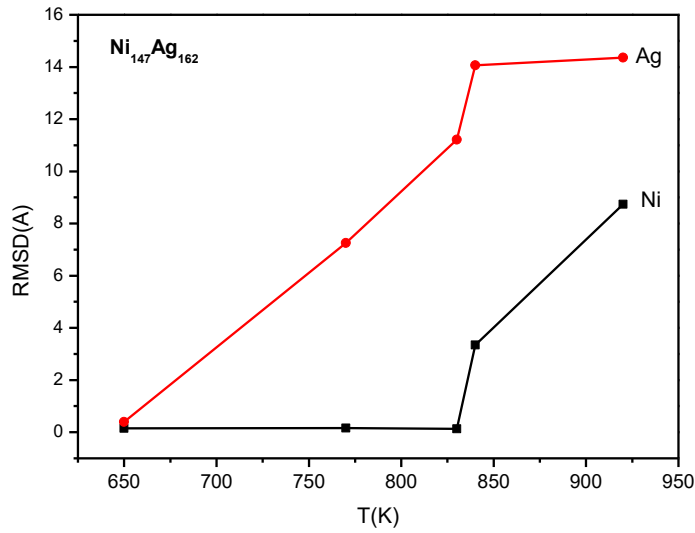
Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımının global minimum yapısı merkezde 13 tane Ni atomdan oluşan ikosahedral yapı üzerine 4 katman Ag atomunun ikosahedral simetride yerleşmesiyle oluşmuştur. Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımının global minimum yapısından başlanarak eritilmesi sonucu 1 K’lik artışlarla sıcaklığa karşı enerji ve Lindemann indisleri grafikleri Şekil 4.24’de verilmiştir. Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımı için kalorik eğri grafiği incelendiğinde T=840 K sıcaklığına kadar eğrinin eğiminde bir değişiklik olmamıştır ve T=840 K sıcaklığında ani bir artış olmuştur. Şekil 4.24’de verilen Lindemann grafiği incelendiğinde erime sıcaklığı olan T=840 K sıcaklığından önce eğride Ag atomlarının hareketliliğinden kaynaklanan küçük dalgalanmalar gözlenmiştir ve erime sıcaklığına karşılık gelen değerde ise ani artış olmuştur.

Şekil 4.25’de Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımının erime sürecinde kalorik eğride belirtilen sıcaklıklara ait RMSD grafiği çizilmiştir. Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımının erime öncesi sıcaklığı olan T=830 K sıcaklığına kadar nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni atomlarında hareketlilik olmadığı

görülmektedir. Buna karşın nanoalaşımın ısıtılmasıyla birlikte nanoalaşımın dış katmanlarında bulunan Ag atomlarında hareketlilik gözlenmekte ve sıcaklık arttıkça da bu hareketlilik artmaktadır. T=840 K erime sıcaklığında ise Ni atomlarında da hareketlilik olmuştur ve nanoalaşımın daha da ısıtılmasıyla birlikte Ni atomlarındaki hareketlilik daha da artmıştır.

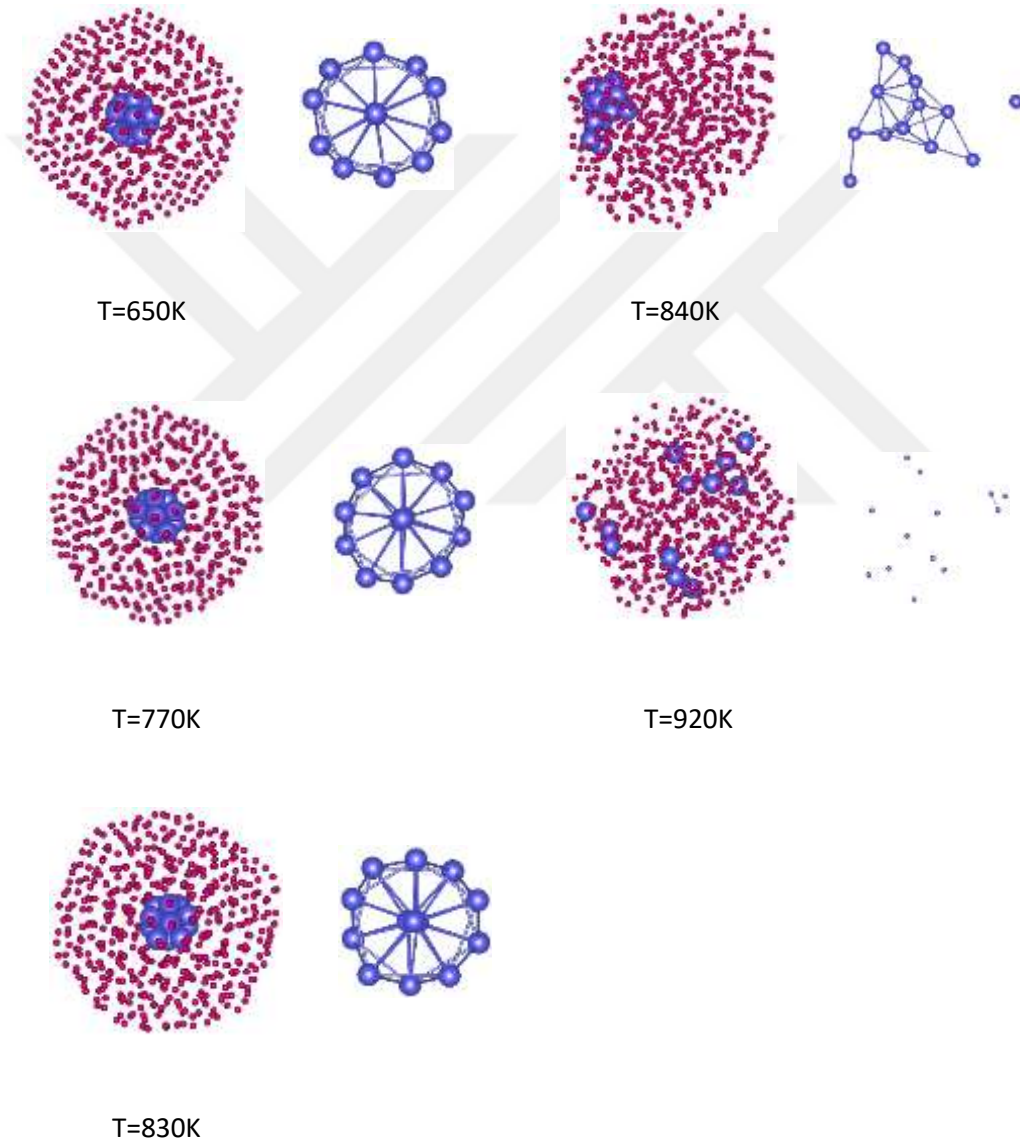


Şekil 4.24 Ni₁₃Ag₅₄₈ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.



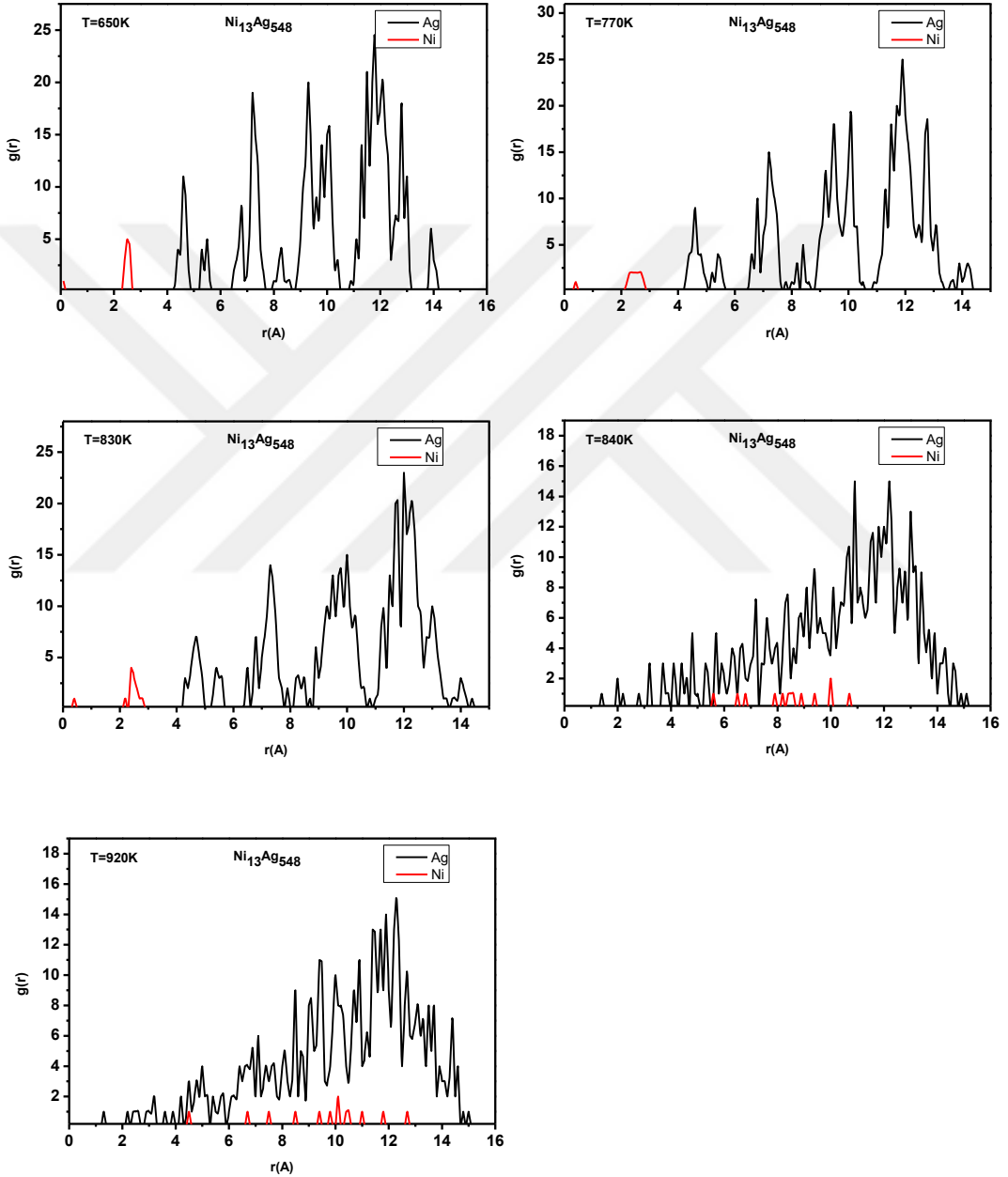
Şekil 4.25 Ni₁₄₇Ag₁₆₂ Nanoalaşımının RMSD grafiği.

Şekil 4.26'da $Ni_{13}Ag_{548}$ Nanoalaşımının kalorik eğride verilen sıcaklıklardaki anlık yapıları verilmiştir. Şekil incelendiğinde $T=830$ K sıcaklığına kadar nanoalaşımın merkezinde bulunan Ni atomlarının 13 atomlu ikosahedral yapısını koruduğu görülmektedir. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte $T=840$ K sıcaklığında Ni atomlarının simetrik yapısı bozularak kopmalar olmuş ve nanoalaşımın merkezinden yüzeyine doğru hareket etmiştir. Sıcaklığın daha da artırılmasıyla Ni atomlarının yapısı tamamen bozularak nanoalaşım içerisinde rastgele dağılmıştır. Fakat Ni atomları yüzeye çok yakın konumlara gelmelerine rağmen yüzeye çıkmamıştır.



Şekil 4.26 $Ni_{13}Ag_{548}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.27’da $Ni_{13}Ag_{548}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. $T=830$ K sıcaklığına kadar Ni atomlarının merkeze yakın Ag atomlarının ise yüzeye yakın konumda oldukları görülmektedir. $T=840$ K sıcaklığında $Ni_{12}Ag_{548}$ nanoalaşımı erimiştir ve bu sıcaklıktaki radyal dağılım fonksiyonu Ni ve Ag atomları için birbiri içerisine geçmiş olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.27 $Ni_{13}Ag_{548}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

T=840 K sıcaklığında Ni atomlarının büyük bölümü birlikte hareket etmesine rağmen topluca yüzeye doğru hareketlerinden dolayı radyal dağılım fonksiyonlarında merkezden uzaklaştığı görülmektedir. T=930 K sıcaklığında nanoalaşım tamamen eridiğinden Ni atomları arasında korelasyon kalmamıştır ve nanoalaşım içerisine rastgele dağılmıştır, fakat nanoalaşımın yüzeyine çıkmamıştır. Nanoalaşım erimesine rağmen nanoalaşımın yüzeyi Ag atomları tarafından işgal edilmiştir. T=840 K ve T=930 K sıcaklıklarına karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları incelendiğinde önceki sıcaklıklarla karşılaştırıldığında Ag atomlarının dağılımındaki keskin ve ayırık pikler kaybolup sürekli bir dağılım göze çarpmaktadır. Buda Ag atomları arasındaki korelasyonun yok olduğunu göstermektedir.

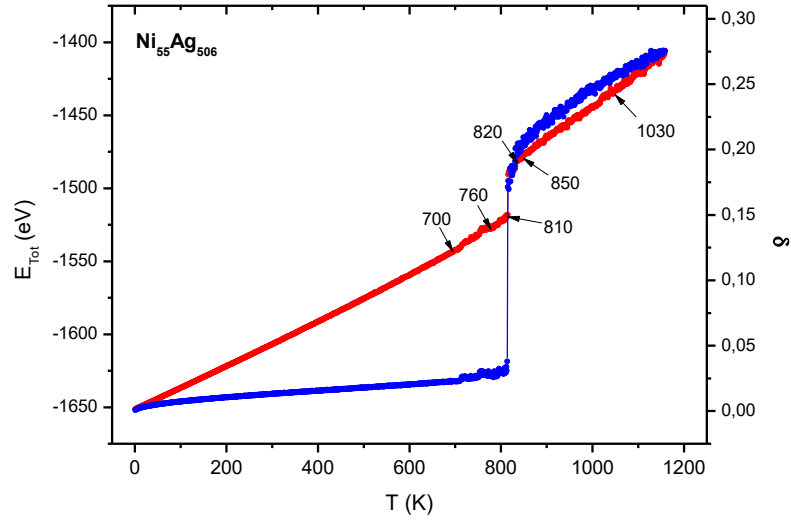
Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımının kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen yapı analizleri sonucunda Çizelge 4.6'daki veriler elde edilmiştir. Nanoalaşımın sıcaklığının artmasıyla birlikte FCC ve HCP yapılarına sahip atomların sayısında azalma, BCC ve ikosahedral yapısına sahip atomlarının sayısında artış olmuştur. Diğer taraftan kristal yapısı tanımlanamayan atomların sayısında da artış olmuştur.

Çizelge 4.6 Ni₁₃Ag₅₄₈ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları

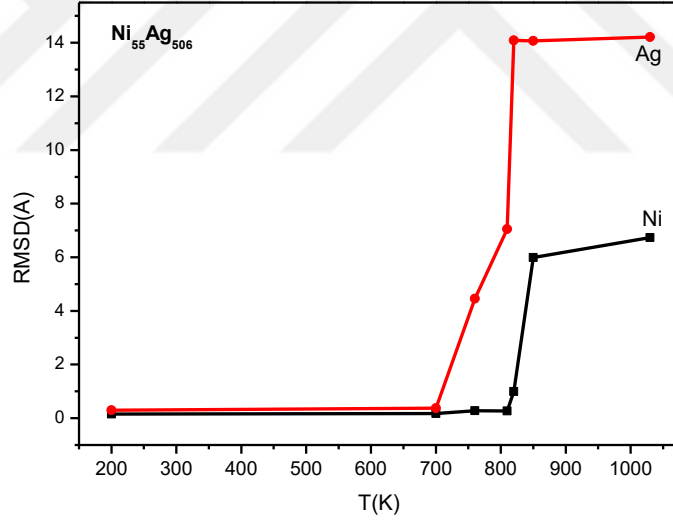
T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
650	1	81	2	221	258
770	1	83	11	205	261
830	1	65	14	195	286
840	15	15	82	81	368
920	4	6	63	84	404

4.4.2 Ni₅₅Ag₅₀₅ Nanoalaşımı

Ni₅₅Ag₅₀₆ nanoalaşımının katı-sıvı faz geçişini gözlemek amacıyla moleküler dinamik simülasyonu sonucu elde edilen veriler kullanılarak çizilen kalorik eğri ve Lindemann indisleri grafikleri Şekil 4.28'de gösterilmiştir. Ni₅₅Ag₅₀₆ nanoalaşımı için kalorik eğri incelendiğinde nanoalaşımın erime noktasına kadar eğrinin eğiminde bir değişiklik olmamıştır. T=820 K sıcaklığında kalorik eğride ani artış olmuştur ve bu sıcaklıkta nanoalaşım erimiştir. Benzer davranış Ni₅₅Ag₅₀₆ nanoalaşımı için çizilen Lindemann grafiğinde de gözlenmiştir ve erime sıcaklığına karşılık gelen T=820 K sıcaklığında Lindemann eğrisinde ani artış olmuştur.

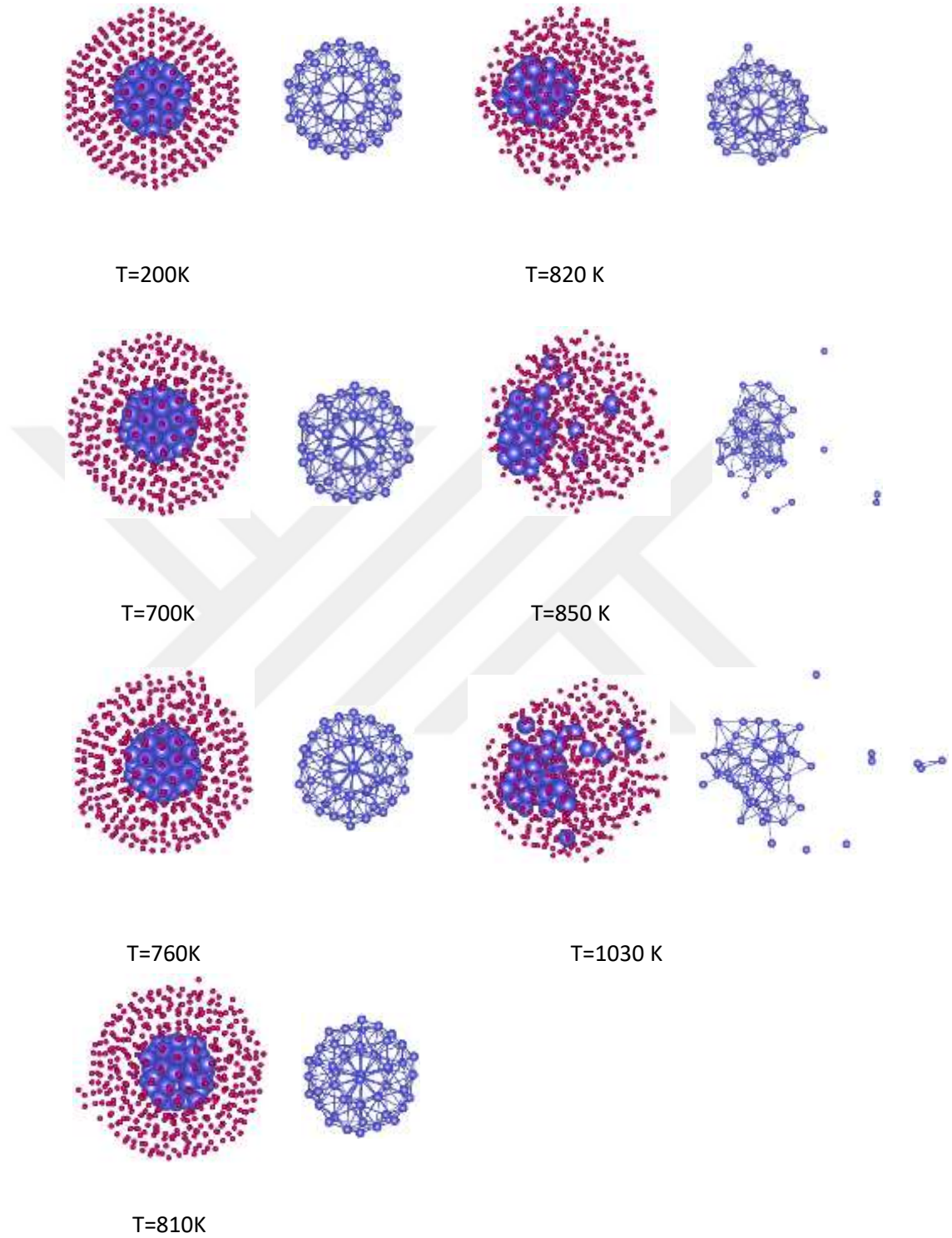


Şekil 4.28 Ni₅₅Ag₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.



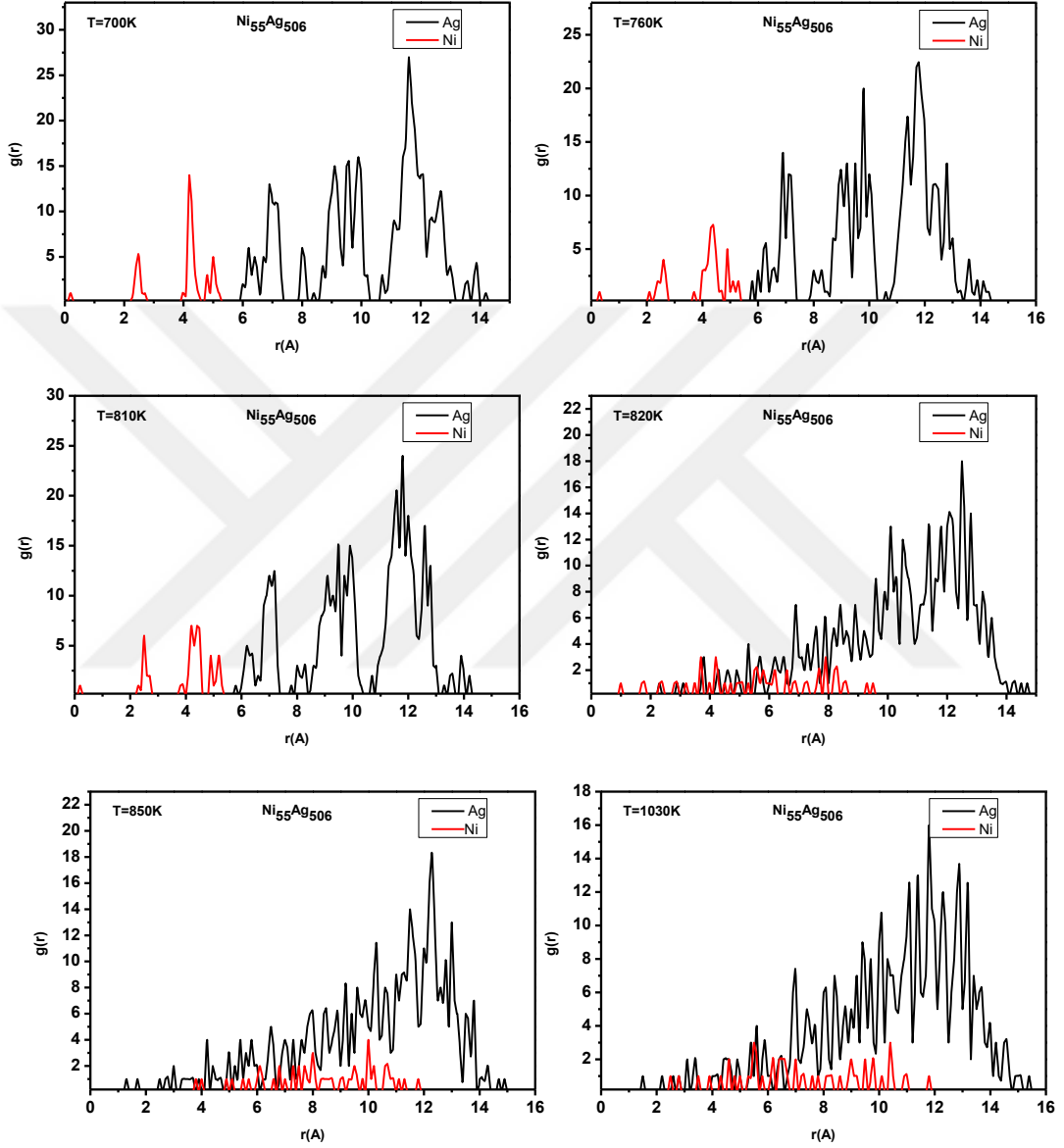
Şekil 4.29 Ni₅₅Ag₅₀₆ Nanoalaşımının RMSD grafiği

Ni₅₅Ag₅₀₆ nanoalaşımının kalorik eğride belirtilen sıcaklıklar için yer değiştirmelerin kare ortalamalarının karekökünü veren RMSD grafiği Şekil 4.29’da verilmiştir. T=700 K sıcaklığına kadar Ni ve Ag atomlarında dikkate değer bir hareketlilik gözlenmemiştir. Fakat bu sıcaklıktan sonra Ni atomlarının hareketliliğinde bir değişim olmamasına karşın Ag atomlarında hareketlilik başlamıştır ve T=820 K sıcaklığına kadar maksimum değerine ulaşmıştır. T=820 K sıcaklığında Ni atomlarında çok az bir hareketlilik olduğu görülmektedir.



Şekil 4.30 $\text{Ni}_{55}\text{Ag}_{506}$ Nanoalashımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Kalorik ve Lindemann eğrilerine göre $Ni_{55}Ag_{506}$ nanoalaşımı $T=820$ K sıcaklığında erimiş olduğu görülmekle birlikte bu sıcaklıkta Ni atomlarındaki hareketlilik çok fazla değildir ancak Ag atomlarındaki hareketlilik oldukça fazladır.



Şekil 4.31 $Ni_{55}Ag_{506}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

Şekil 4.30'da Ni₅₅Ag₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik eğride verilen sıcaklıklardaki anlık yapıları verilmiştir. T=200 K sıcaklığında nanoalaşımdaki düzenli yapı dikkat çekmektedir. T=700 K sıcaklığına gelindiğinde nanoalaşımı oluşturan Ni ve Ag atomlarında çok az da olsa bir hareketlilik gözlenmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte yüzeye yakın ve yüzey atomlarında hareketlilik artışı olduğu görülmektedir. T=810 K sıcaklığına kadar merkezde bulunana Ni atomları ikosahedral yapısını korumuştur. T=820 K sıcaklığında nanoalaşım erimiştir ve dış katmanlarda bulunan Ag atomları arasındaki korelasyon kalmamıştır. Erime sıcaklığında merkezde bulunan Ni atomlarının simetrisi bozulmuş ve kopmalar başlamıştır. Ayrıca T=820 K sıcaklığında Ni atomları topluca nanoalaşımın yüzeyine doğru hareket etmiştir. Sıcaklığın daha da artmasıyla Ni atomlarının çoğunlukla yüzeye yakın olduğu ve giderek daha fazla dağılmaya devam ettiği görülmektedir. Daha önceki nanoalaşımlarda olduğu gibi nanoalaşım erimiş olsa da nanoalaşımın yüzeyinde hep Ag atomları bulunmaktadır.

Şekil 4.31'da Ni₅₅Ag₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları verilmiştir. Şekildeki grafikler incelendiğinde T=810 K sıcaklığına kadar Ni atomlarının içeride, Ag atomlarının yüzeye yakın olduğu görülmektedir. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte Ni atomlarının yüzeye doğru Ag atomlarının ise merkeze doğru hareket ettiği gözlenmektedir. T=850 K sıcaklığında Ni atomlarının yüzeye doğru hareket etmesinden dolayı, nanoalaşımın merkezinde Ag atomlarının olduğu görülmektedir. Genel olarak Ni₅₅Ag₅₀₆ Nanoalaşımının radyal dağılım fonksiyonları incelendiğinde T=820 K erime sıcaklığına kadar radyal dağılımlar keskin pikler gösterirken erime ile birlikte keskin piklerin terini sürekli bir dağılım almıştır.

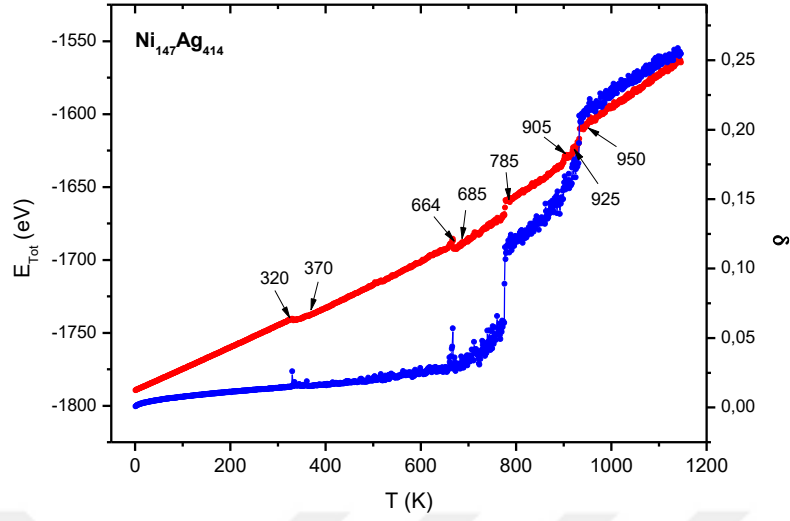
Çizelge 4.7 Ni₅₅Ag₅₀₆ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılar da bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	Diğer
700	1	79	7	210	264
760	1	75	14	195	276
810	1	75	14	196	275
820	17	12	65	138	329
850	20	11	70	96	364
1030	4	9	66	66	416

$Ni_{55}Ag_{506}$ nanoalaşımının kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen yapı analizleri sonucunda Çizelge 4.7'deki veriler elde edilmiştir. Çizelgedeki yapıların sayısı incelendiğinde başlangıçtaki FCC ve HCP yapısına sahip atomların sayısı fazla iken bu sayılar sıcaklık artışı ile azalmıştır. Buna karşın BCC ve ikosahedral yapısına sahip atomların sayısı sıcaklık artışıyla birlikte artış olmuştur. Diğer taraftan yapısı tanımlanamayan atomların sayısı sıcaklık artışıyla birlikte artış göstermiştir.

4.4.3 $Ni_{147}Ag_{414}$ Nanoalaşımı

$Ni_{147}Ag_{414}$ nanoalaşımı yüzeyinde iki katman Ag olan ikosahedral bir yapıdır. $Ni_{147}Ag_{414}$ nanoalaşımının eritilmesi sonucu elde edilen veriler kullanılarak çizilen kalorik ve Lindemann eğrileri Şekil 4.32'de verilmiştir. Kalorik eğrinin davranışı incelendiğinde değişik sıcaklıklarda eğrinin eğiminde değişiklikler olduğu görülmektedir. Lindemann eğrisinde ise iki farklı sıcaklıkta eğrinin davranışında değişiklikler olmuştur. $T=320$ K sıcaklığından sonra kalorik eğride ilk değişim olmuştur ve bu nanoalaşımdaki yapısal bir değişikliğe karşılık gelmektedir. $T=370$ K sıcaklığında en son katmanda bulunan Ag atomlarının 45 tanesi yüzeyin üzerine itilerek yapısal bir değişim olmuştur. Şekil 4.33'de yüzeye itilen atomlar beyaz renkte işaretlenmiştir. Şekil 4.34'de yüzeydeki atomlar silindikten sonra geriye kalan kapalı kabuğun aldığı şeklin yandan ve üstten görünümü verilmiştir. Nanoalaşımdaki yapısal değişimi daha iyi tanımlamak için köşe ve kenar atomları beyaz olarak renklendirilmiştir. Nanoalaşımın alt ve üst görünümü benzerdir ve bu yüzeydeki atomlar ikosahedral olarak yerleşmişlerdir. Yani düzgün yirmi yüzlü olan ikosahedral yapıya benzer olarak 5 tane (111) yüzeyi üstte 5 tane (111) yüzeyi de altta olmak üzere 10 yüzey ikosahedrale benzer şekilde konumlanmıştır. Ancak geriye kalan 10 tane yüzey (111) olarak yapılanmamıştır. Bu durum nanoalaşımın yan görünüşünden anlaşılmaktadır. Yan yüzeydeki köşe atomları yalnız bir yönde doğrusal olarak birleşerek bir hat oluşturmaktadır. Benzer durum bir alt kabuktaki Ag atomlarında da görülmektedir. $T=370$ K sıcaklığında kalorik eğride görülen yapısal değişiklik sadece son iki kabuktaki Ag atomlarında meydana gelmiştir. İçeride bulunan Ni atomlarının yapısında bir değişim olmamıştır ve Mackay-ikosahedral yapısını korumuştur.

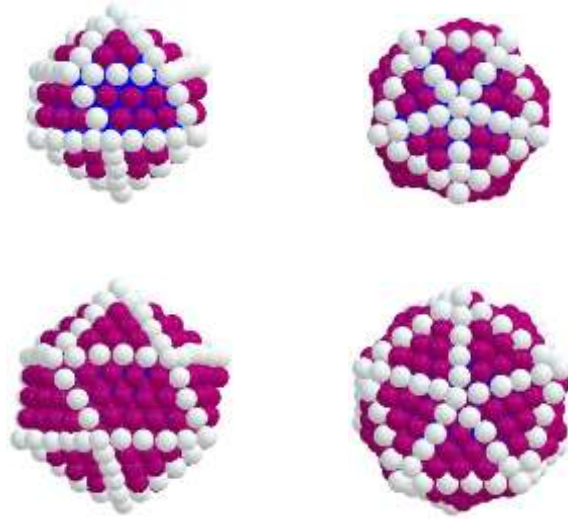


Şekil 4.32 Ni₁₄₇Ag₄₁₄ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.

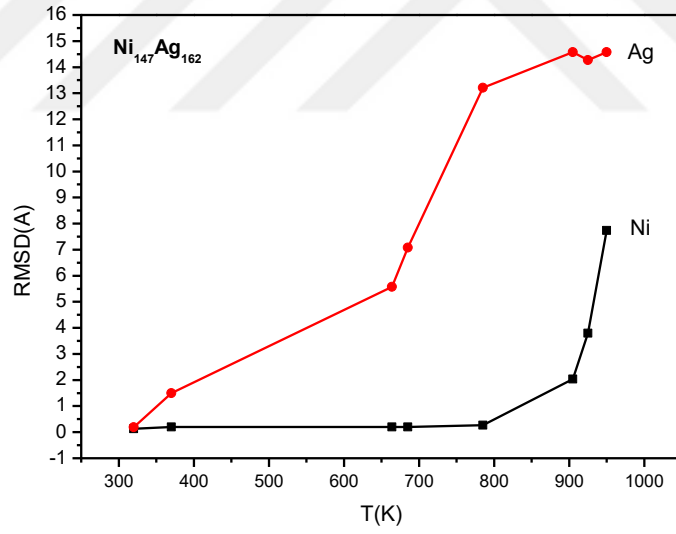


Şekil 4.33 Ni₁₄₇Ag₄₁₄ Nanoalaşımının T=370 K sıcaklığındaki yapısal değişim

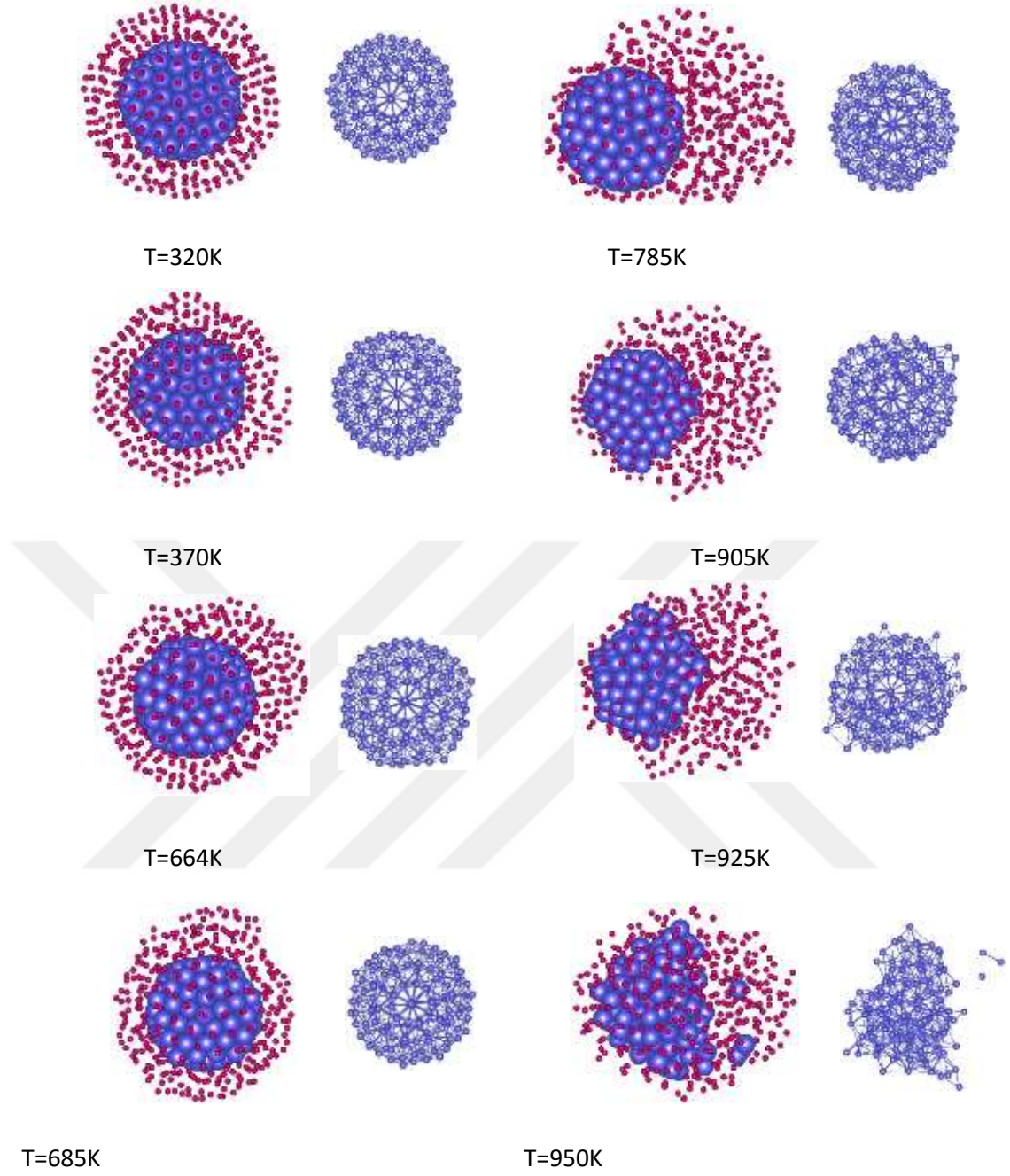
Şekil 4.35'deki grafikte Ni₁₄₇Ag₄₁₄ Nanoalaşımının erime sürecinde kalorik eğride belirtilen sıcaklıklar için hesaplanan RMSD değerleri verilmiştir. T=785 K sıcaklığına kadar merkezde bulunan Ni atomlarında hareketlilik gözlenmemiştir. Nanoalaşımın dış katmanlarında bulunan Ag atomlarındaki hareketlilik T=379K sıcaklığında başlamıştır ve artarak devam etmiştir. T=785 K sıcaklığında RMSD değerinde bir sıçrama olmuştur ve bundan sonra erimenin gerçekleştiği T=950 K sıcaklığına kadar daha yavaş artmıştır. T=785 K nanoalaşımda ön erimenin gerçekleştiği sıcaklıktır ve bu sıcaklıkta Ni atomlarının hareketliliğinde bir değişim olmamıştır. T=905 K sıcaklığında Ni atomlarının RMSD değerinde de hareketlilik başlamıştır ve erime sıcaklığında maksimum değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.34 Şekil 4.33’de beyaz olarak işaretlenen atomların silinmesiyle geriye kalan yüzey atomlarının yerleşimi, yandan ve üstten görünüşleri.

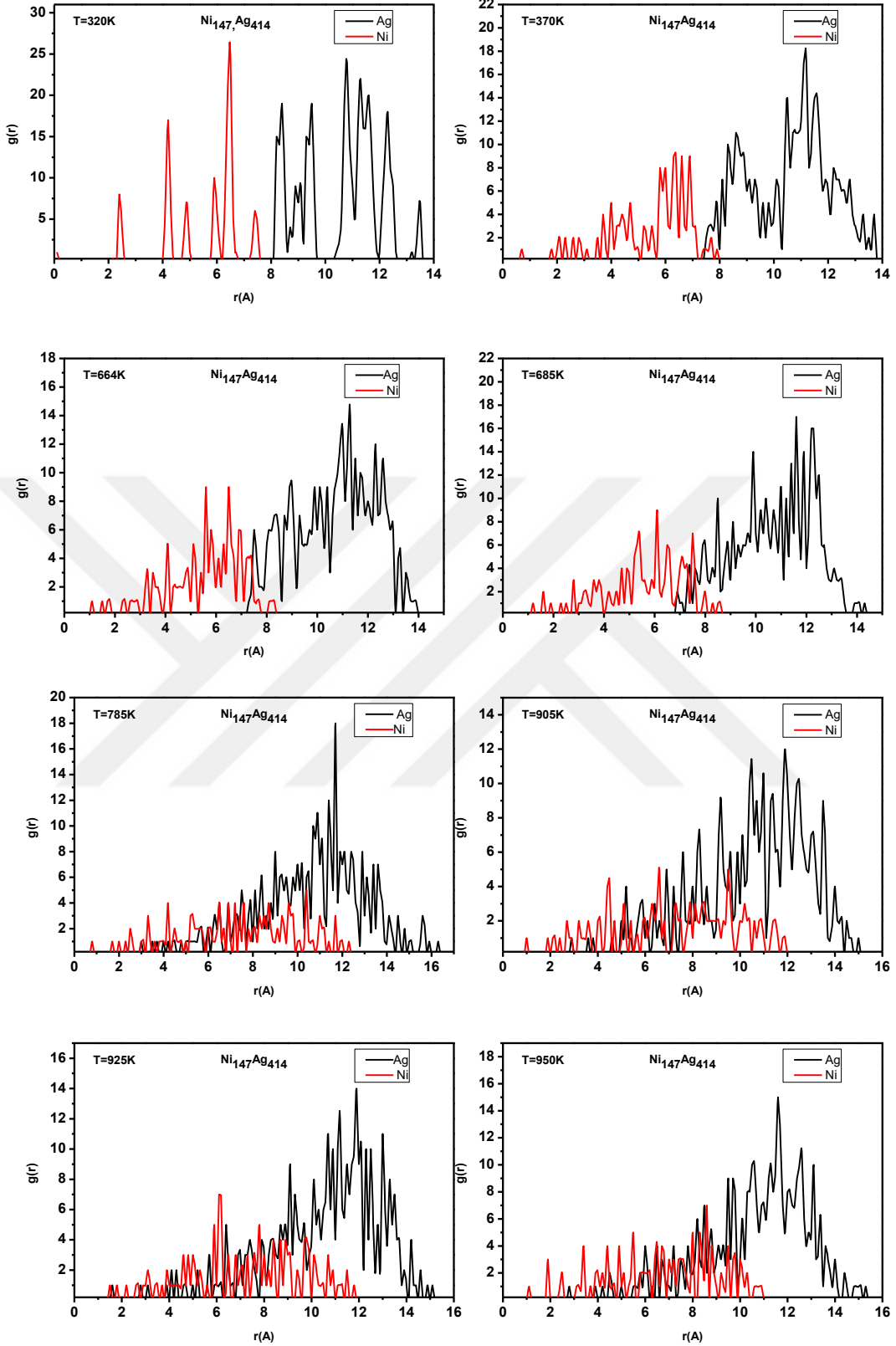


Şekil 4.35 Ni₁₄₇Ag₁₆₂ Nanoalaşımının RMSD grafiği.



Şekil 4.36 $\text{Ni}_{147}\text{Ag}_{414}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.36’da $\text{Ni}_{147}\text{Ag}_{414}$ Nanoalaşımının kalorik egride verilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $T=785\text{K}$ sıcaklığına kadar merkezde bulunana 147 atomlu Ni yığınının yapısında bir değişiklik görülmemektedir. Ancak ön erimenin görüldüğü $T=785\text{K}$ sıcaklığında nanoalaşımın yüzeyinde bulunan Ag atomlarındaki düzensizlik artmıştır ve atomlar arasında korelasyon kalmamıştır.



Şekil 4.37 $\text{Ni}_{147}\text{Ag}_{414}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları

Ag atomundaki hareketlilik Ag atomlarının bir tarafta toplanmasına neden olmuştur. Bir başka deyişle Ni atomları da kendi içyapısını koruyarak nanoalaşımın yüzeyine doğru hareket etmiştir. Ni atomları yüzeye doğru hareket etmelerine rağmen yüzeye çıkmamıştır ve nanoalaşım Ag atomları ile sarmalanmıştır. Nanoalaşımın bütünüyle erimesinde önce T=905 K ve T=925 K sıcaklıklarında merkezde yapısını koruyan Ni₁₄₇ yapısından kopmalar başlayarak yapı düzensizleşmeye başlamıştır. T=950 K sıcaklığında nanoalaşım tamamen eridiğinde Ni atomlarındaki düzensizlik artarak Ag atomlarıyla karışmaya başlamıştır.

Şekil 4.37’de Ag ve Ni atomlarının radyal dağılım fonksiyonları kalorik eğride verilen sıcaklıklar için çizilmiştir. Şekildeki grafikler incelendiğinde T= 685 K sıcaklığına kadar Ni atomlarının nanoalaşımın merkezine yakın, Ag atomlarının ise yüzeye yakın konumda oldukları görülmektedir. Ön erimenin gerçekleştiği T=785 K sıcaklığına gelindiğinde ise Ni atomlarının yüzeye, Ag atomlarının ise merkeze doğru hareket ettikleri görülmektedir. Bu durum daha sonraki sıcaklıklar için de geçerlidir.

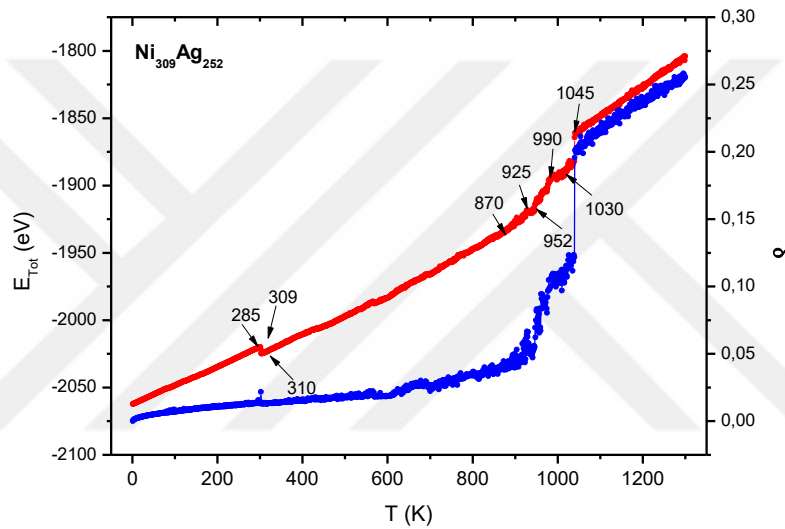
Ni₁₄₇Ag₄₁₄ nanoalaşımının kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen yapı analizleri sonucunda Çizelge 4.8’deki veriler elde edilmiştir. Çizelgedeki yapıların sayısı incelendiğinde başlangıçtaki FCC ve HCP yapısına sahip atomların sayısı fazla iken bu sayılar sıcaklık artışı ile azalmıştır. Buna karşın BCC ve ikosahedral yapısına sahip atomların sayısı sıcaklık artışıyla birlikte artış olmuştur. Diğer taraftan yapısı tanımlanamayan atomların sayısı sıcaklık artışıyla birlikte artış göstermiştir.

Çizelge 4.8 Ni₁₄₇Ag₄₁₄ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılarda bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DİĞER
320	1	76	2	226	256
370	2	48	11	196	304
664	1	45	33	174	308
685	6	30	39	180	306
785	8	17	66	167	303
905	5	21	71	140	324
925	10	18	58	153	322
950	12	8	71	92	378

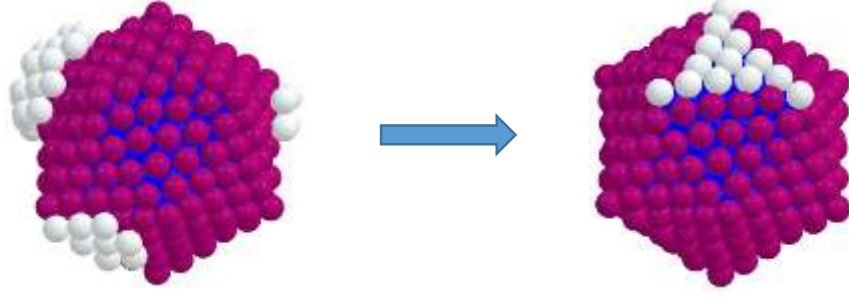
4.4.4 Ni₃₀₉Ag₂₅₂ Nanoalaşımı

Ni₃₀₉Ag₂₅₂ nanoalaşımı, merkezinde 4 katman Ni atomu yüzeyinde ise bir katman Ag atomu bulunan ikosahedral bir yapıdır. Ni₃₀₉Ag₂₅₂ nanoalaşımının eritilmesi sonucunda Şekil 4.38'deki kalorik eğri ve Lindemann grafikleri elde edilmiştir. Kalorik eğri incelendiğinde eğrinin eğiminde değişik sıcaklıklarda değişimler bulunmaktadır. Kalorik eğrideki ilk değişim T=300 K civarında olmuştur ve bu değişim nanoalaşımın yapısında bir değişiklik olduğunu göstermektedir. Eğrideki ilk değişimin sonrasında T=310 K sıcaklığına karşılık gelen konfigürasyonun yapısı Şekil 4.39'da çizilmiştir.

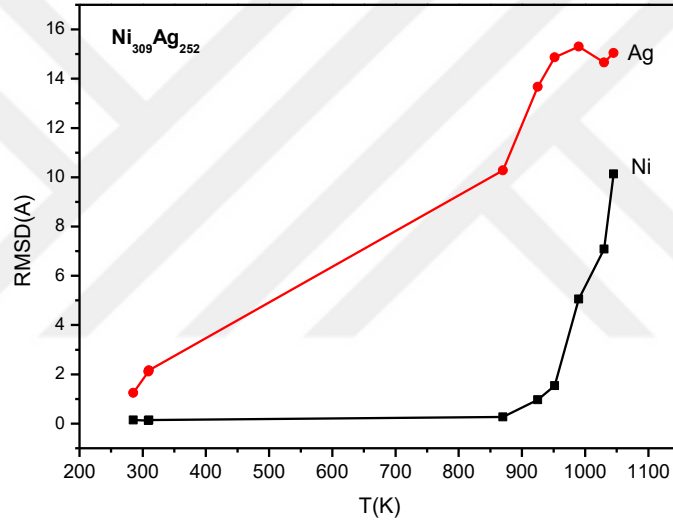


Şekil 4.38 Ni₃₀₉Ag₂₅₂ Nanoalaşımının kalorik ve Lindemann grafiği.

T=300 K sıcaklığı civarında meydana gelen bu yapısal değişiklikte nanoalaşımın dış katmanında bulunan Ag atomlarından 45 tanesi bulunduğu katmandan yüzey dışına itilerek nanoalaşımın kapalı olan son kabuğundaki Ag atomları kiral ikosahedral olarak düzenlenmiştir. Yüzey dışına itilen Ag atomları sıcaklık artışıyla birlikte nanoalaşımın yüzeyinde başlangıçta birkaç adacık şeklinde bulunurken zamanla bir bütün olarak topaklanmıştır. Yaklaşık T=900 K civarında nanoalaşımında tekrar bir hareketlilik görülmektedir. Bu durum kalorik eğri ve Lindemann eğrisindeki değişimden anlaşılmaktadır. T=900 K ile T=1045 K sıcaklıkları arasında daha çok yüzeydeki Ag atomlarından kaynaklanan hareketlilikten dolayı bir yüzey erimesi tespit edilmiştir. T=1045 K sıcaklığında nanoalaşım tamamen erimiştir ve bu durum kalorik ve Lindemann eğrisindeki hızlı artışlardan görülmektedir.

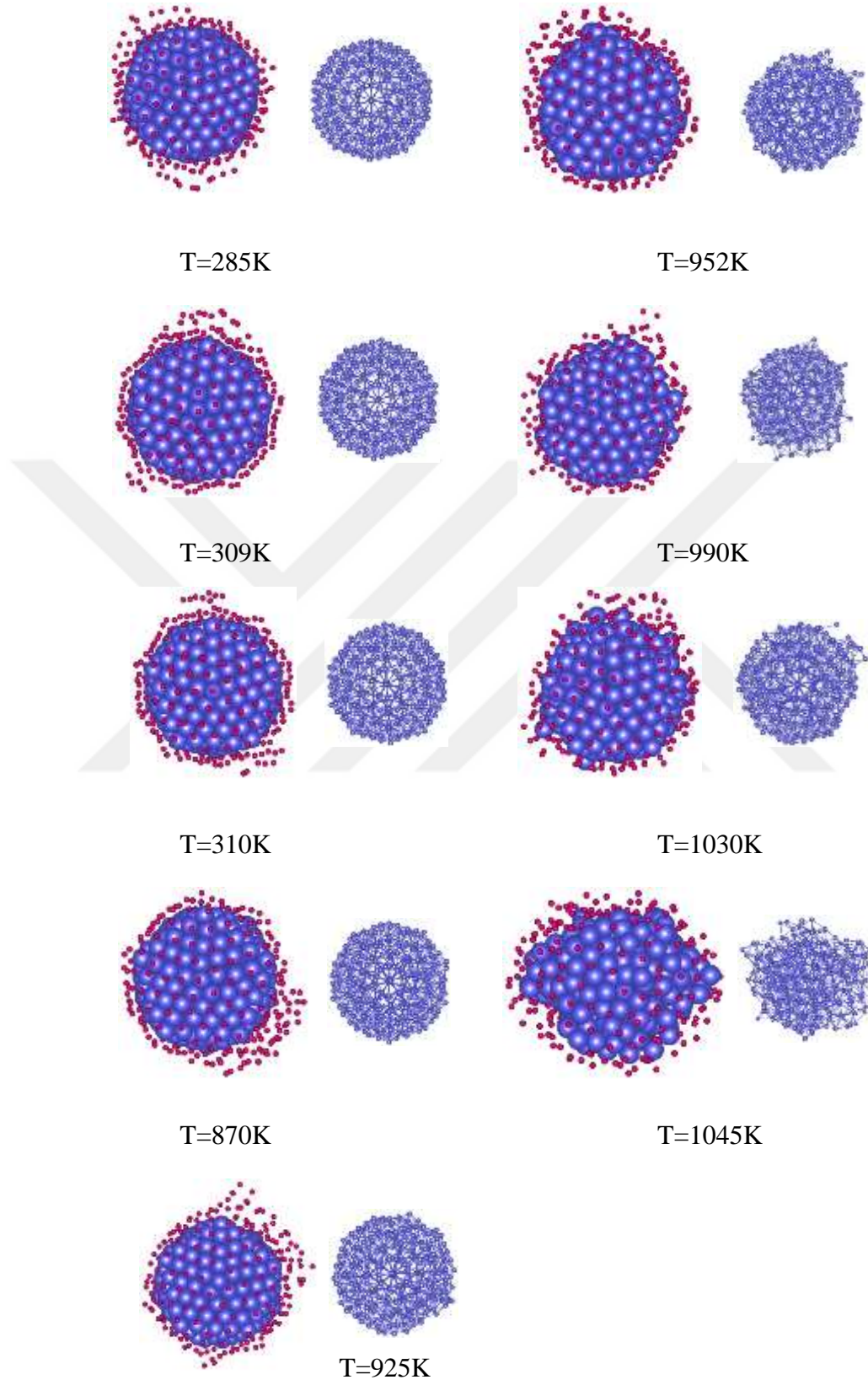


Şekil 4.39 Ni₃₀₉Ag₂₅₂ Nanoalaşımının T=310 K sıcaklığına karşılık gelen konfigürasyonundaki yapısal değişim.



Şekil 4.40 Ni₃₀₉Ag₂₅₂ Nanoalaşımının RMSD grafiği

Şekil 4.40'deki grafikte Ni₃₀₉Ag₂₅₂ Nanoalaşımının erime sürecinde kalorik eğride belirtilen sıcaklıklar için hesaplanan RMSD değerleri verilmiştir. T=300 K civarındaki yapısal değişiklik, Şekil 4.41'de yüzeyde bulunana Ag atomlarındaki hareketlenmeden de görülmektedir. Yaklaşık T=900 K sıcaklığına kadar Ni atomlarında herhangi bir hareketlilik görülmemektedir fakat Ag atomlarındaki hareketlilik artarak devam etmiştir. T=925 K sıcaklığından sonra Ni atomlarında hareketlilik başlamış artarak devam etmiştir. T=925 K sıcaklığından sonra Ag atomlarındaki hareketlilik sabit kalmıştır.



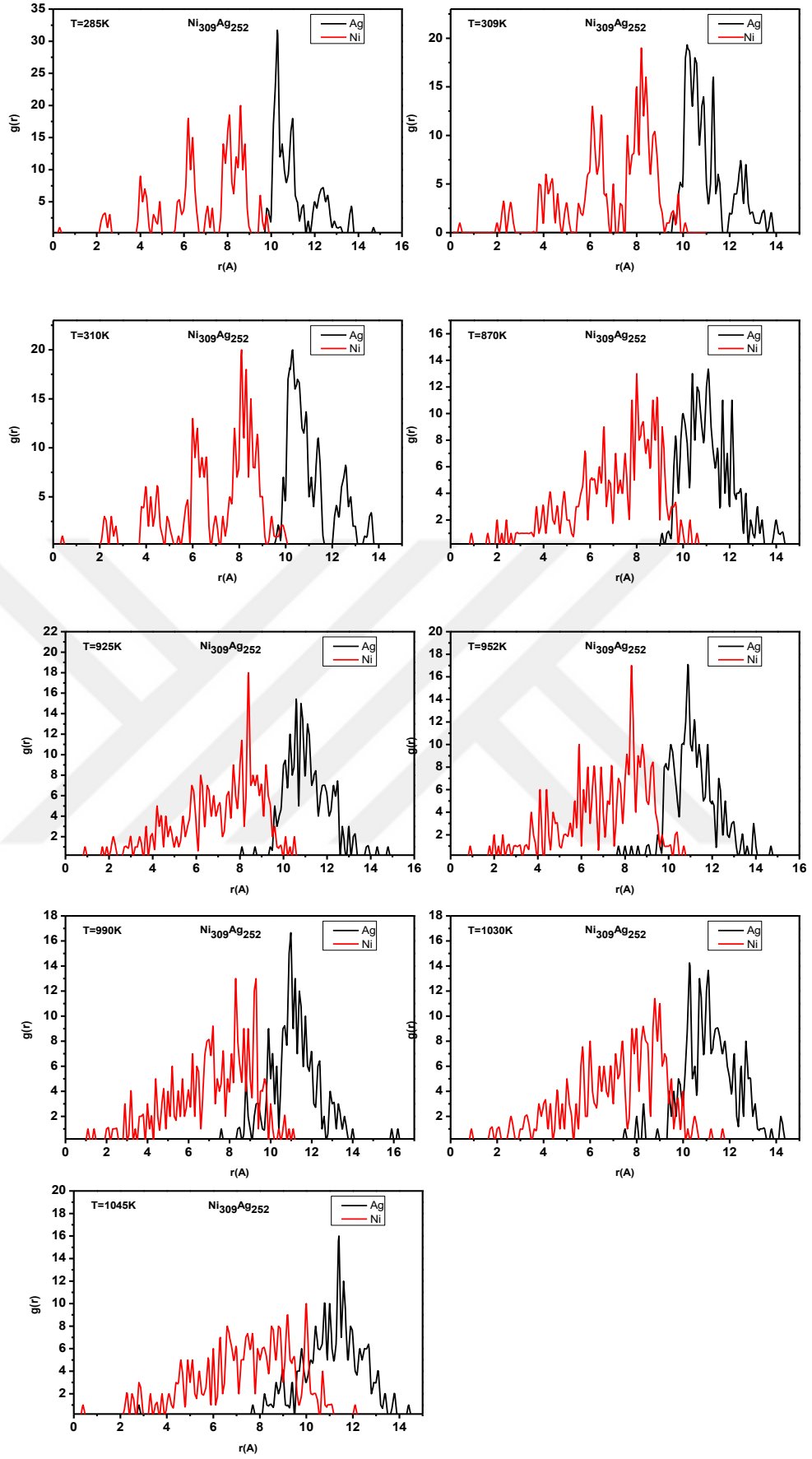
Şekil 4.41 $Ni_{309}Ag_{252}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonları.

Şekil 4.41’de kalorik eğride belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen konfigürasyonların şekilleri çizilmiştir. T=300 K sıcaklığı civarında yüzeyde bulunan Ag atomlarının buldukları kabuktan dışa itildikleri ve nanoalaşım yüzeyinde Ag atom adacıkları oluşturdukları görülmektedir. T=870 K sıcaklığına gelindiğinde Ag atomlarından oluşan adacıkların birleşerek bir araya geldikleri görülmektedir ve bu sıcaklığa kadar Ni atomlarının yapısında herhangi bir değişiklik olmamıştır. T=925 K sıcaklığında içeride bulunan Ni atomlarının yapısında bozulmalar başlamıştır ve yüzeydeki Ag atomlarının hareketliliğinin arttığı görülmektedir. T=1045 K sıcaklığında nanoalaşımın tamamen eridiği durumda Ni ve Ag atomlarının kendi aralarındaki korelasyon kaybolmuştur.

Şekil 4.42’de Ag ve Ni atomlarının radyal dağılım fonksiyonları kalorik eğride verilen sıcaklıklar için çizilmiştir. Şekildeki grafikler incelendiğinde T=870 K sıcaklığına kadar Ni atomlarının nanoalaşımın merkezine yakın, Ag atomlarının ise yüzeye yakın konumda oldukları görülmektedir. Lindemann eğrisindeki ilk hareketlenmenin olduğu T=950 K sıcaklığı civarında Ni atomlarının yüzeye doğru bazı Ag atomlarının ise merkeze doğru hareketlendiği görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte bu hareketlilik de artmıştır, ancak Ni atomları yüzeye çıkmamıştır ve nanoalaşım Ag atomlarıyla sarmalanmıştır.

Çizelge 4.9 Ni₃₀₉Ag₂₅₂ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen yapılar da bulunan ICO, FCC, BCC ve HCP atom sayıları.

T (K)	ICO	FCC	BCC	HCP	DiĞER
285	7	44	4	268	238
309	2	40	17	270	232
310	2	44	22	264	229
870	3	49	42	216	251
925	1	37	44	218	261
952	1	33	40	210	277
990	3	45	44	177	292
1030	4	37	33	198	289
1045	25	21	72	113	330



Şekil 4.42 $\text{Ni}_{309}\text{Ag}_{252}$ Nanoalaşımının kalorik eğri grafiğinde belirtilen sıcaklıklara karşılık gelen radyal dağılım fonksiyonları.

$Ni_{309}Ag_{252}$ nanoalaşımının kalorik eğrideki sıcaklıklara karşılık gelen yapı analizleri sonucunda izelge 4.9'daki veriler elde edilmiştir. Çizelgedeki yapıların sayısı incelendiğinde başlangıçtaki FCC ve HCP yapısına sahip atomların sayısı fazla iken bu sayılar sıcaklık artışı ile azalmıştır. Buna karşın BCC ve ikosahedral yapısına sahip atomların sayısında sıcaklık artışıyla birlikte artış olmuştur. Diğer taraftan yapısı tanımlanamayan atomların sayısı sıcaklık artışıyla birlikte artış göstermiştir.





BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çekirdek-kabuk yapısına sahip Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımalarının yapısal ve dinamik özellikleri simülasyon yöntemleri ile teorik olarak incelenmiştir. Atomlar arası etkileşmelerde Gupta çok-cisim etkileşme potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır. Öncelikle N toplam atom sayısı olmak üzere $N=147$ için $Ni_{13}Ag_{134}$, $Ni_{55}Ag_{92}$, $N=309$ için $Ni_{13}Ag_{296}$, $Ni_{55}Ag_{254}$, $Ni_{147}Ag_{162}$ ve $N=561$ için $Ni_{13}Ag_{548}$, $Ni_{55}Ag_{506}$, $Ni_{147}Ag_{414}$, $Ni_{309}Ag_{252}$ kompozisyonlarının global minimum optimizasyonları yapılmıştır. Nanoalaşımaların global optimizasyonunda literatürde yaygın olarak kullanılan Basin Hopping(BH) algoritması kullanılmıştır. Optimizasyonlar sonucunda Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımalarının, çekirdek-kabuk şeklinde ayrışarak Mackay ikosahedral yapısına sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen global minimum yapılarda, boyut olarak küçük, kohesif enerjisi ve yüzey enerjisi büyük olan Ni atomlarının çekirdekte Ag atomlarının ise yüzeyde olduğu elde edilmiştir. Nanoalaşımı oluşturan atomların büyüklüklerinin oranı, yani örtüşmeme oranı ne kadar büyükse nanoalaşımın ayrışma eğilimi de o derece yüksek olmaktadır.

Global minimum geometrileri bulunan Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımalarının en yakın komşu analizi Ovito Analiz programı[76] kullanılarak, yapılarda bulunan ikosahedral, FCC ve HCP atomlarının sayısı belirlenmiştir. Bütün kompozisyonlar bir tane ikosahedral atomuna sahiptir ve geriye kalan atomlar FCC, HCP ve tanımlanamayan olarak tanımlanmıştır. Global minimum olarak elde edilen Mackay-ikosahedral yapılarda (111) yüzeyinin köşe ve kenar atomları HCP (Şekil 3.2’de beyaz olarak işaretlenen atomlar), (111) yüzeyinin ortasında kalan atomlar ise FCC (Şekil 3.2’de beyaz olarak işaretlenen atomlar arasında kalan mavi renkli atomlar) atomlarıdır. İkosahedral yapının en dış katmanındaki atomlar ise kristalografik yapısı belirlenemediği için “diğer” olarak adlandırılmıştır.

Ni_nAg_m ($n+m=147,309,561$) nanoalaşımalarının global minimum yapısından başlayarak kanonik Moleküler Dinamik simülasyonu ile erime işlemi gerçekleştirilmiştir. Nanoalaşımalar

1K'lik artışlarla tamamen eriyinceye kadar sıcaklıkları artırılmıştır. Kanonik moleküler simülasyonu boyunca sıcaklık Anderson termometresi ile kontrol edilmiştir. Her bir nanoalaşım için gerçekleştirilen simülasyonlar sonucunda, 1K'lik sıcaklık artışlarına karşılık gelen nanoalaşım koordinatları, kalorik eğri ve Lindemann verileri elde edilmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak, nanoalaşımı oluşturan atomların kare ortalama yer değiştirmeleri (RMSD) ve radyal dağılımlar hesaplanmıştır. Simülasyonlar sonucu elde edilen kalorik ve Lindemann eğrileri kullanılarak ve RMSD ve radyal dağılım fonksiyonları hesaplanarak nanoalaşımın erime davranışları analiz edilmiştir.

$Ni_{13}Ag_{134}$ nanoalaşımının moleküler dinamik simülasyonu sonucunda elde edilen kalorik eğri, Lindemann indisi ve RMSD verilerinin grafikleri çizilmiş ve nanoalaşımın çok dar bir sıcaklık aralığında eridiği görülmüştür. Nanoalaşımın erime sürecinde erime öncesi herhangi bir yapısal değişiklik ve ön erime olmamıştır.

147 atomlu $Ni_{55}Ag_{92}$ nanoalaşımının kalorik eğrisinde de görüldüğü gibi, nanoalaşım erime öncesinde düşük sıcaklıkta yapısal değişim göstermiştir. Yaklaşık 300 K civarında başlangıçta Mackay-ikosahedral olan nanoalaşımın yapısı anti-Mackay ikosahedrale dönüşmüştür. Nanoalaşımın son katmanında bulunan Ag atomlarından 20 tanesi kabuk dışına itilerek geriye kalan 72 atom anti-Mackay olarak yeniden düzenlenmiştir. 147 atomlu $Ni_{13}Ag_{134}$ nanoalaşımı $T=765$ K sıcaklığında, $Ni_{55}Ag_{92}$ nanoalaşımı ise $T=881$ K sıcaklığında erimiştir.

Toplam atom sayısı 309 olan $Ni_{13}Ag_{296}$ nanoalaşımının erime dinamiği sonucunda kalorik ve Lindemann grafiklerinden görüldüğü gibi nanoalaşım çok keskin bir sıcaklık aralığında $T=820$ K sıcaklığında erimiştir. Erime öncesi nanoalaşımında yapısal bir değişiklik olmamıştır. 309 atoma sahip $Ni_{55}Ag_{254}$ nanoalaşımının erime dinamiği incelendiğinde iki aşamalı eridiği görülmüştür. $T=700$ K sıcaklığında nanoalaşımın dış katmanlarını oluşturan Ag atomlarının hareketliliği artarak, içeride bulunan ve yapısını bu sıcaklığa kadar koruyan Ni atomlarının etrafında asimetric bir dağılım oluşturmuştur. Nanoalaşımın sıcaklığının artırılmasıyla birlikte içeride bulunan Ni atomlarının yapısında da bozulmalar başlamıştır ve nanoalaşım $T=835$ K sıcaklığında bütünüyle erimiştir. $Ni_{147}Ag_{162}$ nanoalaşımının kalorik eğri Lindemann grafiği incelendiğinde nanoalaşım erime öncesinde $T=350$ K sıcaklığı civarında yapısal değişiklik göstermiştir. Son katmanda bulunan Ag atomlarından bir kısmı yüzey dışına itilmiştir. Yüzeyin dışına itilen Ag atomlarının haricindeki diğer Ag atomları ikosahedraden kiral ikosahedral yapıya dönüşmüştür. Bu dönüşüm sırasında nanoalaşımın RMSD grafiği incelendiğinde $T=350$

K sıcaklığında Ag atomlarındaki hareketlilik artmaya başlamıştır. T=885 K sıcaklığında ise Ag atomlarındaki hareketlilik yaklaşık maksimum değerine çıkmıştır. Erimenin gerçekleştiği söz konusu değildir. Erime ile birlikte Ni atomlarında da hareketlilik başlamıştır ve her zaman için yüzey atomları kadar hareketli olmamıştır. Erimedeki sonraki sıcaklıklarda da Ni atomları içeride Ag atomları yüzeyde kalmışlardır.

Toplam atom sayısı 561 için Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımının erime dinamiği incelendiğinde kalorik eğride erime öncesinde herhangi bir değişiklik olmamıştır ve T=840 K sıcaklığında kalorik eğri ve Lindemann grafiklerinde ani bir atış olmuştur ve nanoalaşım erimiştir. Erime sıcaklığına kadar Ag atomlarındaki hareketlilik artarak devam etmiştir ve Ni atomları başlangıçtaki yapısını korumuştur. Nanoalaşımın erimesiyle birlikte Ni atomlarının yapısı da bozularak nanoalaşımın içerisinde nispeten toplu bir şekilde asimetric olarak dağılmıştır. Sıcaklığın daha da artmasıyla Ni atomları nanoalaşım içerisine aralarında korelasyon olmayacak şekilde dağılmıştır. Ni₅₅Ag₅₀₅ nanoalaşımının erime dinamiği sonucu elde edilen veriler kullanılarak çizilen kalorik eğri incelendiğinde Ni₁₃Ag₅₄₈ nanoalaşımında olduğu gibi ön erime olmadan tek aşamada ve keskin bir sıcaklık aralığında eridiği görülmüştür. Erime sıcaklığına kadar çekirdekte bulunana Ni atomları 55-atom ikosahedral yapısını korumuştur ve yüzeydeki Ag atomlarının hareketliliği artarak devam etmiştir. Erimenin gerçekleşmesiyle birlikte Ni atomlarının simetrisinde bozulmalar başlamıştır ve Ag atomlarının hareketliliği sonucu nanoalaşımın RMSD değerinde artış olmuştur. T=820 K sıcaklığında Ni₅₅Ag₅₀₅ nanoalaşımı erimiştir. Radyal dağılım fonksiyonu grafikleri incelendiğinde T=810 K sıcaklığında içeride bulunan Ni atomlarının T=820 K sıcaklığında yüzeye doğru hareket ettiği ve aynı anda Ag atomlarının da merkeze doğru hareketlendiği görülmektedir.

Ni₁₄₇Ag₄₁₄ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann grafikleri incelendiğinde, nanoalaşımın iki aşamada eridiği ve erime öncesi yapısal değişimler gösterdiği elde edilmiştir. T=370 K sıcaklığı civarında nanoalaşımın son katmanındaki Ag atomlarının bir kısmı yüzeyin dışına itilerek yapısal bir değişim gözlenmiştir. İçeride bulunan Ni atomlarının yapısında herhangi bir değişiklik olmamıştır. Nanoalaşımın dış kabuklarındaki Ag atomlarının hareketliliği sıcaklık artışıyla birlikte artarak T=785 K sıcaklığında ön erime gözlenmiştir. RMSD grafikleri incelendiğinde ön erime esnasında Ni atomlarında herhangi bir hareketlilik olmazken Ag atomlarının hareketliliğinde ani artışlar olmuştur. T=950 K sıcaklığında nanoalaşım bütünüyle erimiştir. Ve Ni atomlarındaki düzensizlik artarak Ag atomlarıyla karışmaya başlamıştır.

Son olarak, $\text{Ni}_{309}\text{Ag}_{252}$ nanoalaşımının kalorik eğri ve Lindemann grafikleri incelendiğinde, erime öncesinde nanoalaşımda yapısal değişiklikler olmuştur. $T=300$ K sıcaklığında meydana gelen bu yapısal değişiklikte nanoalaşımın dış katmanında bulunan Ag atomlarının bir kısmının dışarıya itilerek, kapalı olan son kabuktaki Ag atomları kiral ikosahedral olarak düzenlenmiştir. Yaklaşık $T=900$ K sıcaklığında yüzeyde bulunan Ag atomlarındaki hareketlilikten dolayı bir yüzey erimesi gözlenmiştir. $T=1045$ K sıcaklığında ise nanoalaşım tamamen erimiştir.

Son zamanlarda deneysel ve teorik olarak büyük ilgi gören ikili ve üçlü metal nanoalaşımların çalışılmasında, bu çalışmada teorik olarak incelenen Ni-Ag nanoalaşımlarının deneysel çalışmalara bir öngörü sağlayacağını düşünüyoruz.



KAYNAKLAR

- [1] **Ferrando R Jellinek J and Johnston R L** (2008) Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, 108:845–910.
- [2] **Baletto F and Ferrando R** (2005) Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*, 77:371–423.
- [3] **Jellinek J** (1999) Theory of atomic and molecular clusters: with a glimpse at experiments. Springer Series in Cluster Physics, Springer.
- [4] **Johnston R L and Wilcoxon J P** Frontiers of Nanoscience Series Editor : Richard E . Palmer The Nanoscale Physics Research Laboratory, The School of Physics and Astronomy , The University of Birmingham, UK Vol. 1 Nanostructured Materials edited by Gerhard Wilde Vol. 2 Atomic and Mol.
- [5] **Pradeep T** (2007) Nano The Essentials Understanding Nanoscience And Nanotechnology, Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, NEW DELHI DOI:10.1036/0071548297.
- [6] **Mayne A J and Dujardin G** (2011) Introduction. Frontiers of Nanoscience, Volume 2, 2011, Pages 1-14.
- [7] **Bochicchio D and Ferrando R** (2010) Size-dependent transition to high-symmetry chiral structures in AgCu, AgCo, AgNi, and AuNi nanoalloys. *Nano Letters*, 10:4211–4216.
- [8] **Rossi G Rapallo A Mottet C Fortunelli A Baletto F and Ferrando R** (2004) Magic polyicosahedral core-shell clusters. *Physical Review Letters*, 93.
- [9] **Barcaro G Fortunelli A Rossi G Nita F and Ferrando R** (2006) Electronic and structural shell closure in AgCu and AuCu nanoclusters. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:23197–23203.
- [10] **Brack M** (1993) The physics of simple metal clusters: Self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of Modern Physics*, 65:677–732.
- [11] **Mackay A L** (1962) A dense non-crystallographic packing of equal spheres. *Acta Crystallographica*, 15:916–918.
- [12] **Harris I A Norman K A Mulkern R V and Northby J A** (1986) Icosahedral structure of large charged argon clusters. *Chemical Physics Letters*, 130:316–320.
- [13] **Calvo F Cottancin E and Broyer M** (2008) Segregation, core alloying, and shape transitions in bimetallic nanoclusters: Monte Carlo simulations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [14] **Parsina I and Baletto F** (2010) Tailoring the structural motif of AgCo nanoalloys: Core/shell versus janus-like. *Journal of Physical Chemistry C*, 114:1504–1511.
- [15] **Gaudry M Cottancin E Pellarin M Lermé J Arnaud L Huntzinger J R Vialle J L Broyer M et al.** (2003) Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 67.
- [16] **Langlois C T Oikawa T Bayle-Guillemaud P and Ricolleau C** (2008) Energy-filtered electron microscopy for imaging core-shell nanostructures. *Journal of Nanoparticle Research*, 10:997–1007.
- [17] **Langlois C Alloyeau D Le Bouar Y Loiseau A Oikawa T Mottet C and Ricolleau C** (2008) Growth and structural properties of CuAg and CoPt bimetallic nanoparticles. *Faraday Discuss.*, 138:375–391.
- [18] **Baletto F Mottet C and Ferrando R** (2002) Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 66:1–11.
- [19] **Baletto F Mottet C and Ferrando R** (2003) Growth of Three-Shell Onionlike Bimetallic Nanoparticles. *Physical Review Letters*, 90:4.
- [20] **Mariscal M M Dassié S A and Leiva E P M** (2005) Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions. *Journal of Chemical Physics*, 123.
- [21] **Ferrer D Torres-Castro A Gao X Sepúlveda-Guzmán S Ortiz-Méndez U and José-Yacamán M** (2007) Three-layer core/shell structure in Au-Pd bimetallic nanoparticles. *Nano Letters*, 7:1701–1705.
- [22] **Lordeiro R A Guimarães F F Belchior J C and Johnston R L** (2003) Determination of main structural compositions of nanoalloy clusters of Cu_xAu_y ($x + y \leq 30$) using a genetic algorithm approach. *International Journal of Quantum Chemistry*, 95:112–125.
- [23] **Wales D J** (2003) Energy landscapes. *Cambridge Molecular Science*, ix, 681 .
- [24] **Martin R M** (2005) Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.
- [25] **Daw M S and Baskes M I** (1984) Daw-Baskes_EAM.pdf. *Physical Review B*, 29:6443–6453.
- [26] **Gupta R** (1981) Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, 23:6265–6270.
- [27] **Rosato V Gillope M and Legrand B** (1989) Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model. *Philosophical Magazine A*, 59:321–336.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [28] **Garzón I L Michaelian K Beltrán M R Posada-Amarillas A Ordejón P Artacho E Sánchez-Portal D and Soler J M** (1998) Lowest energy structures of gold nanoclusters. *Physical Review Letters*, 81:1600–1603.
- [29] **Wales D J and Hodges M P** (1998) Global minima of water clusters (H₂O)_n, n≤21, described by an empirical potential. *Chemical Physics Letters*, 286:65–72.
- [30] **Ferrando R Fortunelli A and Johnston R L** (2008) Searching for the optimum structures of alloy nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:640–649.
- [31] **Paz-Borbón L O Johnston R L Barcaro G and Fortunelli A** (2007) A mixed structural motif in 34-atom Pd-Pt clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:2936–2941.
- [32] **Paz-Borbón L O Mortimer-Jones T V. Johnston R L Posada-Amarillas A Barcaro G and Fortunelli A** (2007) Structures and energetics of 98 atom Pd–Pt nanoalloys: potential stability of the Leary tetrahedron for bimetallic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9:5202.
- [33] **Stillinger F H and Weber T A** (1982) Hidden structure in liquids. *Physical Review A*, 25:978–989.
- [34] **Stillinger F H and Weber T A** (1984) Packing Structures and Transitions in Liquids and Solids. *Science*, 225:983–989.
- [35] **Stillinger F H** (1999) Exponential multiplicity of inherent structures. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, 59:48–51.
- [36] **Rossi G and Ferrando R** (2009) Searching for low-energy structures of nanoparticles: A comparison of different methods and algorithms. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21.
- [37] **Leary R H** (2000) Global Optimization on Funneling Landscapes. *Journal of Global Optimization*, 18:367–383.
- [38] **Doye J P K Miller M A and Wales D J** (1999) The double-funnel energy landscape of the 38-atom Lennard-Jones cluster. *Journal of Chemical Physics*, 110:6896–6906.
- [39] **Hartke B** (1993) Global geometry optimization of clusters using genetic algorithms. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:9973–9976.
- [40] **Johnston R L** (2003) Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Transactions*, 4193.
- [41] **Wales D J and Doye J P K** (1997) Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. *Journal of Physical Chemistry A*, 101:5111–5116.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [42] **Sicher M Mohr S and Goedecker S** (2011) Efficient moves for global geometry optimization methods and their application to binary systems. *Journal of Chemical Physics*, 134.
- [43] **Negreiros F R Kuntová Z Barcaro G Rossi G Ferrando R and Fortunelli A** (2010) Structures of gas-phase Ag-Pd nanoclusters: A computational study. *Journal of Chemical Physics*, 132.
- [44] **Allen M P and Tildesley D J** (1987) Computer Simulation of. *Liquids*, Oxford University Press, New York, 18:385.
- [45] **Frenkel D and Smit B** (2002) Understanding Molecular Simulation. *Understanding Molecular Simulation*, 638.
- [46] **Rapallo A Olmos-Asar J A Oviedo O A Ludueña M Ferrando R and Mariscal M M** (2012) Thermal properties of Co/Au nanoalloys and comparison of different computer simulation techniques. *Journal of Physical Chemistry C*, 116:17210–17218.
- [47] **Jellinek J and Krissinel E B** (1996) NinAlm alloy clusters: analysis of structural forms and their energy ordering. *Chemical Physics Letters*, 258:283–292.
- [48] **Chantry R L Atanasov I Siriwattharapiboon W Khanal B P Zubarev E R Horswell S L Johnston R L and Li Z Y** (2013) An atomistic view of the interfacial structures of AuRh and AuPd nanorods. *Nanoscale*, 5:7452.
- [49] **Kuntová Z Rossi G and Ferrando R** (2008) Melting of core-shell Ag-Ni and Ag-Co nanoclusters studied via molecular dynamics simulations. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77.
- [50] **Aguado A and López J M** (2005) Anomalous size dependence in the melting temperatures of free sodium clusters: An explanation for the calorimetry experiments. *Physical Review Letters*, 94.
- [51] **Mottet C Rossi G Baletto F and Ferrando R** (2005) Single impurity effect on the melting of nanoclusters. *Physical Review Letters*, 95.
- [52] **Chen F Curley B C Rossi G and Johnston R L** (2007) Structure, melting, and thermal stability of 55 atom Ag-Au nanoalloys. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:9157–9165.
- [53] **Kim H Y Kim H G Kim D H and Lee H M** (2008) Overstabilization of the metastable structure of isolated Ag-Pd bimetallic clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:17138–17142.
- [54] **Toai T J Rossi G and Ferrando R** (2008) Global optimisation and growth simulation of AuCu clusters. *Faraday Discussions*, 138:49–58.
- [55] **Asgari M and Behnejad H** (2013) Molecular dynamics simulation of the melting process in Ag₂₇Cu₁₃ core-shell nanoalloy. *Chemical Physics*, 423:36–42.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [56] **Baletto F Mottet C and Ferrando R** (2000) Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters. *Surface Science*, 446:31–45.
- [57] **Panizon E and Ferrando R** (2015) Solid-solid transitions in Pd-Pt nanoalloys. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 92.
- [58] **Voter A F Montalenti F and Germann T C** (2002) Extending the Time Scale in Atomistic Simulation of Materials. *Annual Review of Materials Research*, 32:321–346.
- [59] **Laio A and Gervasio F L** (2008) Metadynamics: A method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, 71.
- [60] **Pavan L Di Paola C and Baletto F** (2013) Sampling the energy landscape of Pt13 with metadynamics. *European Physical Journal D*, 67.
- [61] **Pavan L Rossi K and Baletto F** (2015) Metallic nanoparticles meet metadynamics. *Journal of Chemical Physics*, 143.
- [62] **Cleri F and Rosato V** (1993) Tight-Binding Potentials for Transition-Metals and Alloys. *Physical Review B*, 48:22–33.
- [63] **Kittel C** (2010) Introduction to Solid State Physics.
- [64] **Marks L D** (1994) Experimental studies of small particle structures. *Reports on Progress in Physics*, 57:603–649.
- [65] **Martin T P** (1996) Shells of atoms. *Physics Report*, 273:199–241.
- [66] **Johnston R L** (2002) Atomic and Molecular Clusters.
- [67] **Yacamán M J Ascencio J A Liu H B and Gardea-Torresdey J** (2001) Structure shape and stability of nanometric sized particles. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 19:1091.
- [68] **Koga K and Sugawara K** (2003) Population statistics of gold nanoparticle morphologies: Direct determination by HREM observations. *Surface Science*, 529:23–35.
- [69] **Li Z Y Young N P Di Vece M Palomba S Palmer R E Bleloch A L Curley B C Johnston R L et al.** (2008) Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters. *Nature*, 451:46–48.
- [70] **Wang Z W and Palmer R E** (2012) Determination of the ground-state atomic structures of size-selected Au nanoclusters by electron-beam-induced transformation. *Physical Review Letters*, 108.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- [71] **Reinhard D and Hall B** (1997) Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 55:7868–7881.
- [72] **Harris I A Kidwell R S and Northby J A** (1984) Structure of charged argon clusters formed in a free jet expansion. *Physical Review Letters*, 53:2390–2393.
- [73] **Krissinel E B and Jellinek J** (1997) 13-atom Ni-Al alloy clusters: Structures and dynamics. *International Journal of Quantum Chemistry*, 62:185–197.
- [74] **Rapallo A Rossi G Ferrando R Fortunelli A Curley B C Lloyd L D Tarbuck G M and Johnston R L** (2005) Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *Journal of Chemical Physics*, 122.
- [75] **Delfour L Creuze J and Legrand B** (2009) Exotic behavior of the outer shell of bimetallic nanoalloys. *Physical Review Letters*, 103.
- [76] **Stukowski A** (2010) Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 18.
- [77] **Bass L Clements P and Kazman R** (2012) Software Architecture in Practice. *Vasa*, 2nd:1–426.
- [78] **Garip A K** (2012) İkili metal atom yığınlarının yapısal ve dinamik özelliklerinin Monte Carlo ve Moleküler Dinamik simülasyonu ile incelenmesi. *Doktora Tezi, Bülent Ecevit Üniversitesi*.

ÖZGEÇMİŞ

Damla ZEHİR 1990'da İstanbul'da doğdu. İlk ve ortaöğretimini aynı şehirde tamamladı. İstanbul Plevne Lisesi'nden mezun olduktan sonra, 2008 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'ne girdi. 2013 yılında lisans eğitimini tamamladıktan sonra 2014 yılında Bülent Ecevit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanoteknoloji Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
ZONGULDAK

Tel: (0372) 2574010 / 1748

E-posta: damlazeher1@gmail.com